МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Тюменский государственный университет

Химический факультет

Кафедра неорганической химии

А.В.Кертман, Н.А.Хритохин, С.В.Кертман, О.В.Андреев, Г.М.Можаев, В.А.Турнаев, Т.М.Бурханова

**ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

(методическое пособие)

Издательство Тюменского государственного университета

2000

Составители: Кертман А.В., Хритохин Н.А., Кертман С.В., Андреев О.В., Можаев Г.М., Турнаев В.А., Бурханова Т.М. Практикум по неорганической химии. Тюмень: Изд-во ТюмГУ. 2000. 136 с.

Рекомендовано к изданию учебно-методическим Советом ТюмГУ

Рецензент: Зав. кафедрой общей и неорганической химии ТюмГАСА, доцент, к.х.н. Пимнева Л.А.

Научный редактор: доцент, к. х. н. Кертман А.В.

© Тюменский государственный университет. 2000.

**ВВЕДЕНИЕ**

Преподавание неорганической химии предусматривает формирование у студентов умения анализировать свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений на основе периодического закона Д.И.Менделеева, в соответствии с положением элементов и их совокупностей в периодической системе. Такое умение и является главным критерием успешности овладения предметом.

Курс неорганической химии – важнейший фундаментальный компонент классического химического образования, базы для развития общехимической эрудиции, а также навыков практического решения конкретных задач прикладного и познавательного характера. Важным элементом освоения предмета является работа с химической литературой, справочниками и реферативными журналами. При выполнении курсовой работы большое значение имеют также навыки в патентно-литературном поиске.

В практикуме студенты должны освоить основные приемы химического эксперимента, принципы и методы неорганического синтеза и анализа.

Предлагаемое пособие содержит заведомый избыток общих опытов и, на усмотрение преподавателя, студенту может быть предложена для выполнения часть этих опытов. Помимо общих опытов, студент должен сделать не менее одной учебно-исследовательской работы проблемного характера, обычно синтетического плана. Работа должна предусматривать анализ литературы, выбор метода, подбор и составление методики синтеза, выделения, очистки и идентификации вещества, а также анализ его строения. В таком же ключе могут быть поставлены и курсовые работы. Кроме работ по неорганическому синтезу, студентам могут быть предложены работы по физико-химическому исследованию процессов, протекающих в неорганических системах, или разработке неорганических технологий.

Тематика лабораторно-практических занятий согласована с программой курса лекций. По отдельным темам, блокам и курсу в целом предусматривается проведение контрольных работ, в том числе и в форме компьютерного контроля. В данном пособии по каждой теме приведен ряд вопросов и задач, которые могут быть использованы как для самостоятельной подготовки, так и для контроля, либо в качестве материала для проведения практических занятий.

В соответствии с учебным планом, неорганическая химия изучается после прохождения физико-математических дисциплин, двухсеместрового курса общей химии, курсов квантовой механики и квантовой химии, а также строения вещества и предусматривает наличие у студентов физико-математической подготовки, владение основными представлениями о веществах, их строении, классификации, номенклатуре, принципах химического синтеза и анализа, химических реакциях работе, с химической литературой.

Курс неорганической химии рассчитан на два семестра. В первом (51 час лекций, 68 – лабораторно-практических, 16 – индивидуальных, 102 - самостоятельных занятий) рассматриваются химические равновесия в растворах электролитов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные процессы, координационная химия. Здесь же студенты осваивают номенклатуру неорганических соединений.

Второй семестр (54 часов лекций, 90 – лабораторно-практических, 17 – индивидуальных, 102 – самостоятельных занятий) посвящен собственно химии элементов и их соединений. Здесь подробно рассматривается структура периодической системы элементов Д.И.Менделеева, классификация по горизонтальным и вертикальным (группы и подгруппы) рядам, связь с электронным строением атомов. Главное внимание при изучении химии элементов по рядам и подгруппам обращается на основные тенденции в изменении размеров и других свойств атомов и ионов, валентных возможностей и характерных степеней окисления. В описании групп химических соединений наиболее существенными являются закономерности в изменении устойчивости, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств характеристических, с формально-валентной точки зрения, водородных и кислородных соединений. Общая характеристика химических элементов в их систематическом представлении должна включать описание положения в периодической системе, строения и свойств атомов и атомных ядер, сведения об изотопах, геохимические характеристики, описание валентных возможностей и типичных характеристических соединений. Обычно такая характеристика проводится по подгруппам, в рядах типовых аналогов. Важным элементом описания является сравнительная характеристика, вскрывающая глубинные закономерности в периодической системе.

В заключение оцениваются проблемы, перспективы и пути развития неорганической химии, ее значение для решения научных, технологических и экологических задач.

**ГАЛОГЕНЫ**

**Программа**

Общая характеристика галогенов. Галогеноводороды: устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстанови-тельные свойства, способы получения. Галогениды, гидролиз.

Кислородные соединения галогенов: устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Хлорная известь. Бертолетова соль.

Галогены - элементы главной подгруппы VII группы Периодической системы элементов: фтор, хлор, бром, йод, астат. С точки зрения электронного строения общим является наличие 7 электронов на внешнем уровне (*ns2np5*), однако увеличение радиуса атома приводит к закономерному изменению свойств элементов: уменьшению энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности.

Низшая степень окисления для всех галогенов -1, высшая, за исключением фтора, - +7. Фтор, как наиболее электроотрицательный элемент, не может быть положительно поляризован в соединениях с другими элементами, поэтому его высшая степень окисления равна 0 (в простом веществе). Поскольку фтор элемент второго периода, у него нет свободных d-орбиталей и нет возможности увеличить число неспаренных электронов. Поэтому он не проявляет валентности выше 1. Для других элементов подгруппы характерны валентности 1, 3, 5, 7 - в соответствии с числом неспаренных электронов в нормальном и возбужденных состояниях.

Галогены - простые вещества имеют двухатомное молекулярное строение, Так как наименьшим радиусом обладает атом фтора, можно было бы ожидать, что молекула F2 самая прочная. На самом деле самой прочной является молекула хлора (энергия диссоциации 243 кДж/моль против 159 кДж/моль у фтора). Это можно объяснить сильным отталкиванием несвязывающих электронов в молекуле фтора, по сравнению с объемной молекулой хлора. Прочность молекул остальных галогенов закономерно уменьшается.

По физическим свойствам галогены - летучие, плохо растворимые в воде вещества, с характерным запахом и окраской, ядовитые. В подгруппе наблюдается закономерное изменение физических свойств: с ростом молекулярной массы, объема молекулы (а значит сил межмолекулярного взаимодействия) Ткип. и Тпл. простых веществ возрастают.

Галогены - химически активные вещества, особенно фтор, способный окислять даже инертные газы и такие устойчивые вещества, как воду и диоксид кремния. Окислительная способность простых веществ в подгруппе уменьшается вследствие уменьшения сродства к электрону.

Напротив, восстановительные свойства простых веществ в подгруппе растут. Восстановительные свойства проявляют все галогены, за исключением фтора, что выражается в частности в реакциях самоокисления-самовосстановления или диспропорционирования, например при взаимодействии со щелочами:

Cl2 + 2NaOH = NaCl-1 + NaOCl+1 + H2O

Высокая химическая активность галогенов объясняет то, что в природе они находятся исключительно в виде соединений, причем в наиболее устойчивой степени окисления -1. Поэтому, для получения простых веществ используют методы окисления:

1. фтор - электролиз расплавов фторидов;
2. хлор - электролиз расплавов и растворов хлоридов (промышленный) и окисление хлоридов сильными окислителями;
3. бром, йод - окисление бромидов и йодидов, в т.ч. и хлором.

Наибольшее значение имеет хлор (реагент в химической промышленности, обеззараживание воды, получение брома.)

В низшей степени окисления галогены образуют соединения с водородом, металлами и многими неметаллами.

Галогеноводороды - газы, бесцветные, ядовитые, хорошо растворимые в воде, Ткип. которых закономерно возрастают с ростом молекулярной массы. Аномальными свойствами в этом ряду обладает фтороводород – его температура кипения (+19.5оС) не самая низкая, а самая высокая. Это объясняется значительно более сильными, чем в молекулах других галогенводородов, межмолекулярными водородными связями.

Прочность связи в молекулах галогенводородов закономерно уменьшается с ростом длины связи от HF к HI. В водных растворах они диссоциируют и являются сильными кислотами, сила которых в подгруппе возрастает. Фтороводородная кислота слабая, что тоже объясняется ассоциацией молекул за счет водородных связей и образованием фторгидрогенат-ионов:

HF + F¯ ⇔ HF2¯

Соединения галогенов с металлами, галогениды, имеют, в основном, ионный характер, являются солями галогенводородных кислот. Большинство галогенидов хорошо растворимы и бесцветны. Из нерастворимых галогенидов характерны галогениды серебра, различная окраска которых используется для обнаружения и распознавания галогенид-ионов.

Наибольшее значение имеет хлороводородная (соляная) кислота и ее соли, хлорид натрия (поваренная соль).

Галогениды неметаллов имеют ковалентный характер, большинство из них летучи, ядовиты, водой гидролизуются полностью с образованием кислородных соединений неметалла и галогенводорода. Исключение - гексафторид серы - очень устойчивое и трудно гидролизующееся вещество.

В окислительно-восстановительных реакциях атомы галогенов в степени окисления -1 являются восстановителями, причем это способность возрастает от хлорид-иона к иодид-иону. Исключение - фторид-ионы, практически не проявляющие восстановительных свойств.

В положительных степенях окисления галогены образуют разнообразные оксиды, гидроксиды (кислоты), и их соли. Для всех эти соединений характерны низкая устойчивость, кислотный характер и окислительные свойства. Для соединений, содержащие галоген в промежуточной степени окисления, характерны реакции диспропорционирования.

Оксиды галогенов можно получить лишь косвенным путем, обычно осторожным разложением соответствующих гидроксидов. Все они неустойчивы, сильные окислители, имеют кислотный характер. Оксиды хлора в "необычных" степенях окисления (+4, +6) при взаимодействии с водой диспропорционируют и образуют по две кислоты, при взаимодействии со щелочами - по две соли.

Наименее устойчивы кислородсодержащие кислоты, многие из них существуют только в растворе. С ростом степени окисления устойчивость кислородсодержащих кислот галогенов обычно возрастает. Так, для хлора, наименее устойчива хлорноватистая кислота (HClO) и наиболее - хлорная (HClO4) (выпишите формулы и названия всех кислородных кислот хлора и их солей). Это можно объяснить возрастанием кратности связи за счет делокализованных p-электронов.

Возрастание устойчивости приводит к ослаблению окислительных свойств: хлорноватистая кислота и ее соли значительно более сильные окислители, чем хлорная кислота и перхлораты.

В то же время кислотные свойства гидроксидов с ростом степени окисления галогенов увеличиваются, хлорная кислота считается самой сильной кислотой. Это можно объяснить тем, что с увеличением числа атомов кислорода в молекуле, возрастает положительный эффективный заряд на атоме галогена и полярность связи О-Н. Поляризующее действие галогена уменьшается с увеличением размеров атома, поэтому в подгруппе для кислот с одинаковой степенью окисления галогена кислотные свойства уменьшаются. С увеличением размеров атома растет склонность к образованию ортокислот. Так, йодная кислота существует в орто-форме HJO4⋅2H2О = H5JO6. Возрастание числа гидроксильных групп в молекуле кислоты приводит к ослаблению ее кислотных свойств.

Соли кислородсодержащих кислот получают обычно реакцией галогенов с растворами щелочей при различных условиях. Соблюдается общее правило: соли кислородсодержащих кислот более устойчивы, чем кислоты, слабее проявляют окислительные свойства. Обычно они хорошо растворимы, низкая растворимость перхлората калия позволяет использовать хлорную кислоту для обнаружения ионов калия в растворе. Поскольку большинство кислородных кислот слабые, многие соли подвергаются гидролизу по аниону и реакция их водных растворов - щелочная.

Наибольшее применение находят кислородные соединения хлора: гипохлориты (отбеливатели), хлорная известь (дезинфекция), бертолетова соль, перхлораты (взрывчатые вещества, ракетные топлива). Кислородные соединения брома и йода используются в аналитической химии как окислители.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

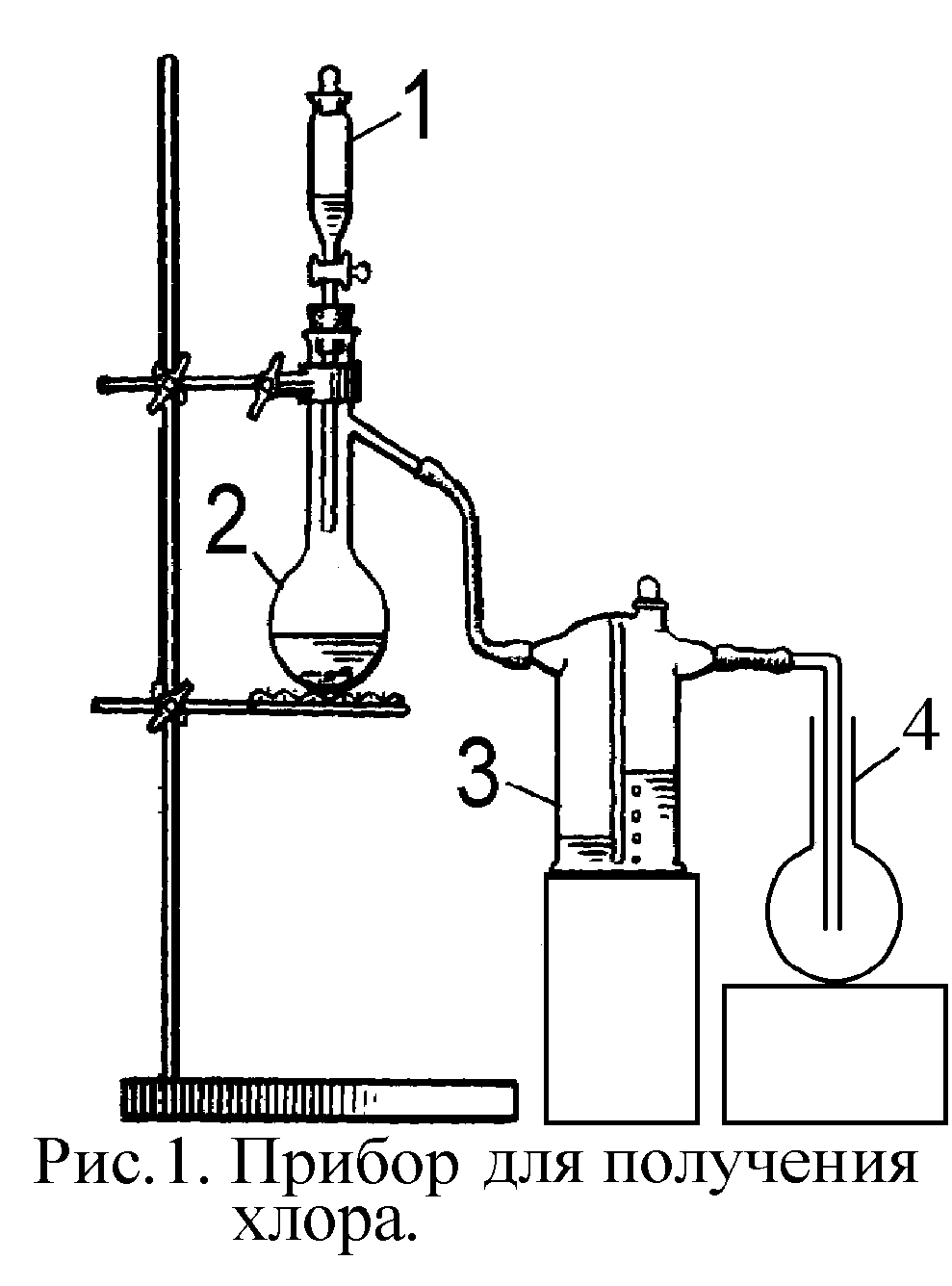
**Лабораторная работа № 1**

Опыт 1. Получение и свойства галогенов.

а) Получение хлора в лаборатории (групповой).

Соберите прибор для получения хлора (рис.1), состоящий из колбы Вюрца (2), капельной воронки (1), предохранительной склянки (3), колбы - приемника (4). Для улавливания избытка хлора приготовьте поглотительную склянку с 10%-ным раствором тиосульфата натрия.

В качестве приемника можно использовать обычную пробирку. Наполните ее на 1/3 дистиллированной водой и приготовьте хорошую пробку. В колбу Вюрца поместите немного перманганата калия, в предохранительную склянку залейте воду для улавливания хлороводорода, в капельную воронку - несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты.



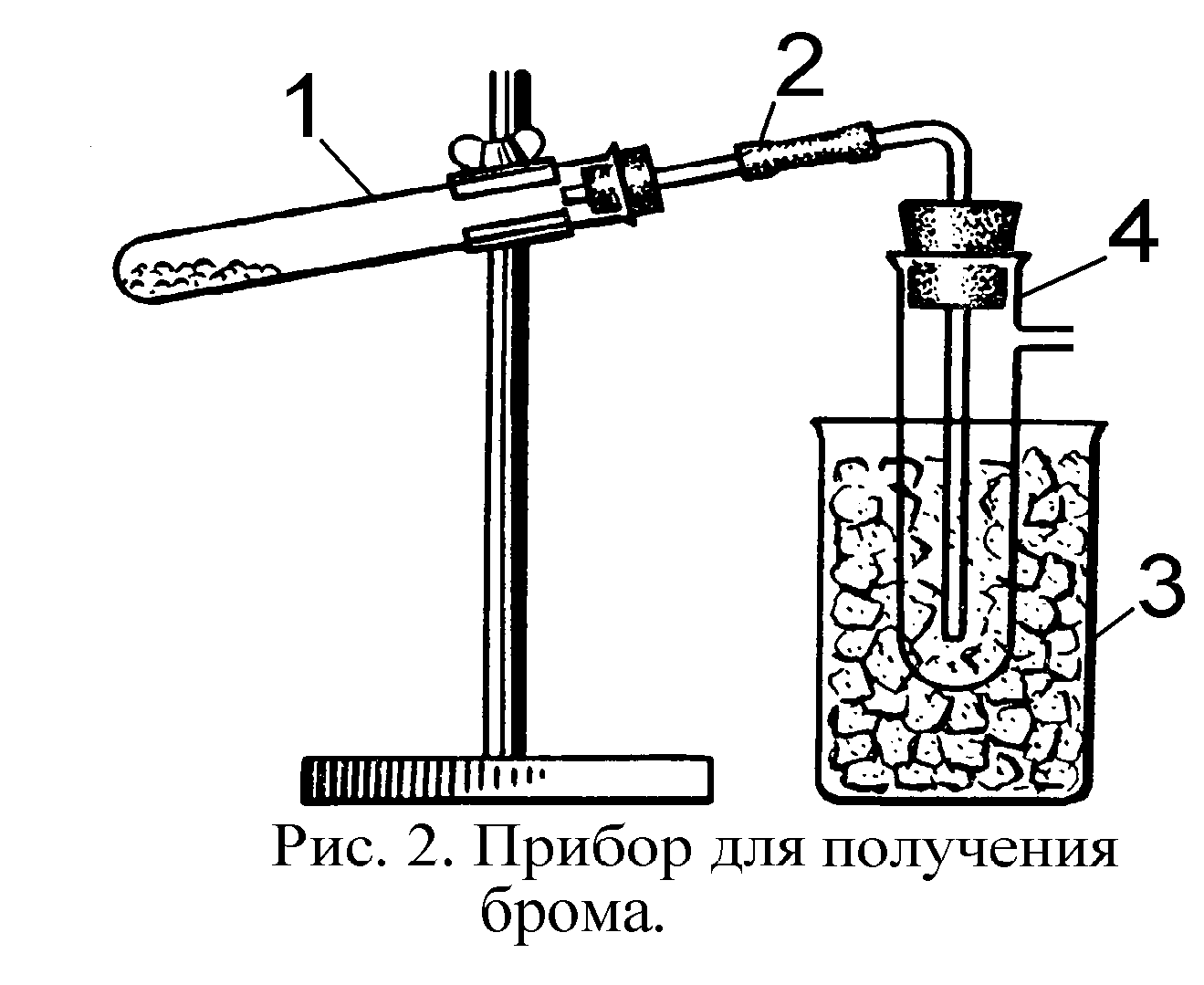
Опыт проводится при работающей тяге! Осторожно, по каплям, начинайте приливать соляную кислоту к перманганату калия. Наблюдайте, как изменяется окраска газа сначала в колбе Вюрца, затем в предохранительной склянке и, наконец, в приемнике (газоотводная трубка должна быть опущена в воду).

Насколько хорошо растворяется хлор в воде? По окончании опыта приемник с полученной хлорной водой плотно закройте, газоотводную трубку прибора присоедините к поглотительной склянке. Хлорную воду сохраните для следующих опытов.

Напишите уравнение реакции, расставив коэффициенты методом электронно-ионных уравнений. Общий вывод.

б) Получение брома в лаборатории (групповой).

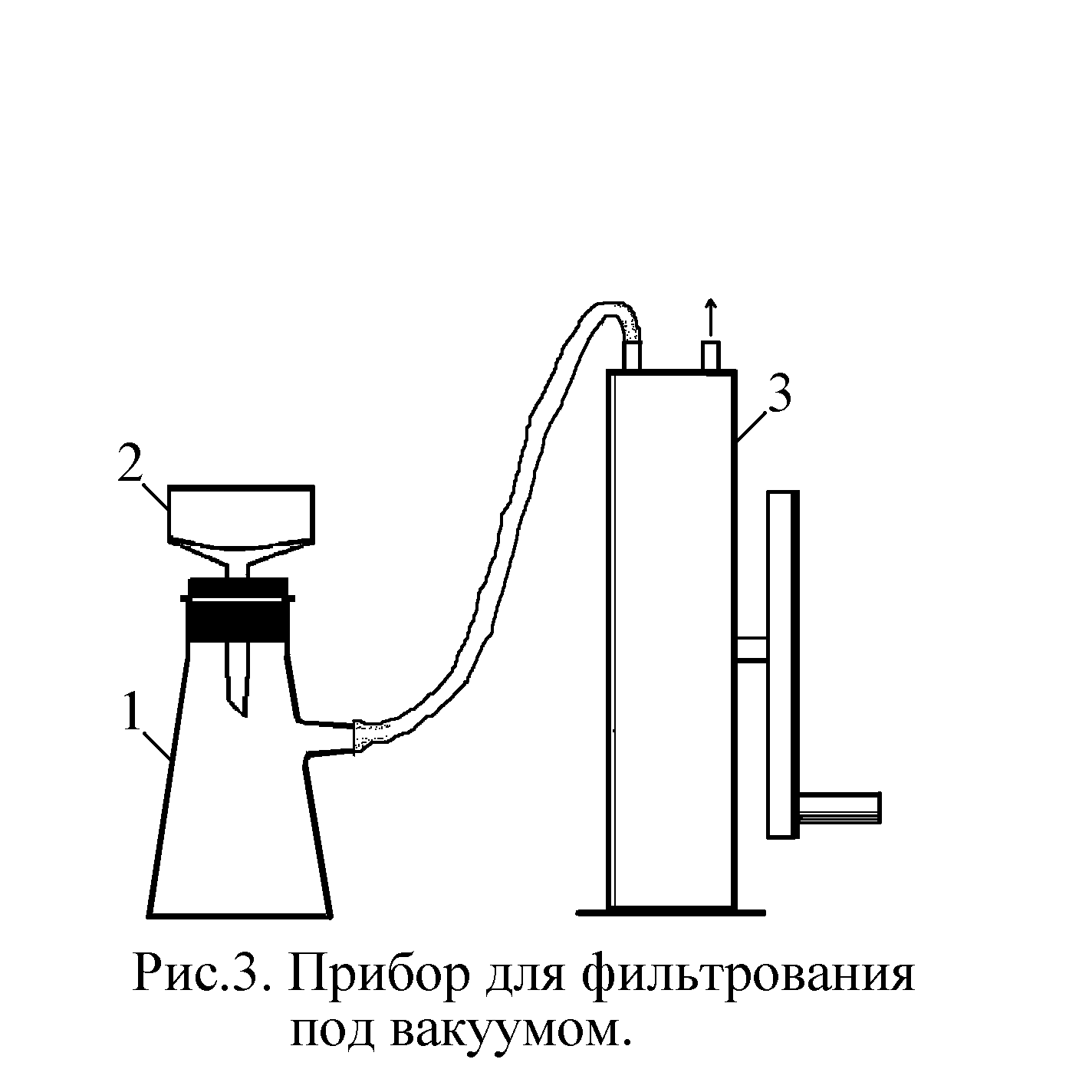
Соберите прибор для получения брома, состоящий из пробирки–реактора (1), газоотводной трубки (2), стакана с охлаждающей смесью (3), пробирки-приемника (4), для которой должна быть приготовлена хорошая пробка.



Охлаждающую смесь приготовьте в кристаллизаторе, смешав лед (снег) с поваренной солью. В реактор поместите смесь 1,5 г оксида марганца (IV) и 1 г бромида калия и добавьте несколько мл разбавленной (1:1) серной кислоты. Хорошо перемешайте смесь и присоедините газоотводную трубку.

Опыт проводится при работающей тяге! Осторожно нагревайте реактор, наблюдайте изменение окраски, конденсацию паров брома в газоотводной трубке. Реактор не следует перегревать (какова температура кипения брома?) По окончании отгонки брома охладите реактор, закройте приемник пробкой и, вынув его из охлаждающей смеси, определить свойства брома. Приемник сохраните для следующих опытов.

Напишите уравнение реакции, расставив коэффициенты методом электронно-ионных уравнений. Общий вывод.



в) Получение йода (групповой).

Приготовьте прибор для фильтрования с отсасыванием (рис.3), состоящий из колбы Бунзена (1), воронки с пористой стеклянной пластинкой (2), и насоса (3). Прибор должен находиться под тягой! Приготовьте и взвесьте бюкс или склянку с пробкой для полученного йода.

Отвесьте 5 г иодида калия и растворите в 50 мл воды. В колбу с раствором йодида калия опустите газоотводную трубку прибора для получения хлора (опыт 1а). В течение нескольких минут пропускайте медленный ток хлора (**ТЯГА!**), наблюдайте изменение окраски раствора и выпадение кристаллов йода. Кристаллы йода отфильтруйте, промойте на фильтре небольшим количеством холодной воды, отожмите между листками фильтровальной бумаги и поместите в приготовленный бюкс. Определите массу полученного йода и рассчитайте его выход. Йод использовать в дальнейших опытах или сдать лаборанту.

Напишите уравнение реакции, расставив коэффициенты методом электронно-ионных уравнений. Общий вывод.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства галогенов.

a) Окисление сульфата железа (II).

В одну пробирку налить 3-5 капель йодной воды, в другую - столько же бромной воды. В каждую пробирку добавить 1-2 кристаллика сульфата железа (II) или соли Мора (NH4)2Fe(SO4)2 и перемешать. Что наблюдается? Почему реакция протекает только в одной пробирке? Можно ли окислить сульфат железа (II) хлорной водой? Проверьте. Для ответа на вопросы и объяснения выписать стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем Fe3+/Fe2+ и Cl2/2Cl-, Br2/2Br-, I2/2I-.

б) Реакция галогенов с растворами щелочей.

В одну пробирку налить 3-5 капель йодной воды, в другую - столько же бромной воды. В каждую пробирку добавить раствор щелочи до изменения окраски. Какие свойства проявляют галогены в этой реакции? Как называются эти реакции?

в) Получение гипохлорита натрия и бертолетовой соли.

Налейте в одну пробирку несколько миллилитров раствора гидроксида натрия, в другую - такое же количество раствора гидроксида калия. Первую пробирку поместите в стакан с охлаждающей смесью и в течение нескольких минут пропускайте слабый ток хлора. (**ТЯГА!**) Вторую пробирку нагрейте до кипения и пропускайте хлор в кипящий раствор. Охладите пробирку - должны выпасть бесцветные кристаллы.

Какие продукты получаются при взаимодействии хлора со щелочью на холоду и при нагревании? Какие свойства проявляет хлор в этих реакциях? К какому типу они относятся?

Опыт 3. Свойства галогенводородов и галогенид-ионов.

а) Растворимость солей. Налейте в две пробирки несколько капель раствора нитрата серебра, в другие две - такое же количество нитрата кальция. Испытайте отношение каждой соли к раствору хлорида и фторида натрия. В каких случаях протекает реакция? Еще в две пробирки налейте по несколько капель раствора нитрата свинца. Добавьте в первую раствор хлорида натрия, в другую - йодида калия. Что наблюдается? Что произойдет при нагревании этих пробирок и последующем охлаждении? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Как изменяется растворимость галогенидов в подгруппе (приведите значения ПР)? Как изменяется окраска солей?

б) Восстановительные свойства. В две пробирки поместить по несколько кристаллов хлорида натрия и бромида калия. Под тягой добавить в каждую по несколько капель концентрированной серной кислоты. Отметить образование дыма (влажные галогеноводороды), появление окраски в одной из пробирок (какой?). Напишите уравнения реакций, считая, что в одном случае серная кислота восстанавливается галогеноводородом до оксида серы (IV). Можно ли использовать серную кислоту для получения фтороводорода и йодоводорода? Почему? Для ответа используйте значения окислительно-восстановительных потенциалов.

в) Свойства фтороводорода.

Стеклянную пластинку подогрейте и покройте слоем парафина. Начертите острым предметом какой-либо знак. В фарфоровый тигель поместите немного фторида кальция, несколько капель концентрированной серной кислоты, закройте подготовленной пластинкой. В течение нескольких минут слегка подогревайте тигель на плитке (**ТЯГА!**). После окончания реакции пластинку промыть водой и удалить защитное покрытие. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакции получения фтороводорода и его взаимодействия со стеклом. Какие аномальные свойства фтороводорода Вы знаете? Чем они объясняются?

Опыт 4. Кислородные соединения галогенов.

а) Сравнение окислительных свойств гипохлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов.

В три пробирки налить по 2-3 капли раствора йодида калия и добавить по 2-3 капли растворов: в первую - гипохлорита натрия (Опыт 2в), во вторую - хлората калия и в третью - перхлората. Что наблюдается? В пробирки, где не произошло изменения, добавьте 2-4 капли раствора серной кислоты. Изменилась ли окраска? Напишите уравнения реакции. Сделайте вывод о зависимости окислительной способности кислородсодержащих ионов от степени окисления галогена и от рН среды. Вывод подтвердите значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

б) Разложение хлората калия.

(**Внимание! Хлорат калия - взрывоопасное вещество! Не допускайте попадания в него органических примесей (бумага, вата и т.п.). Избегайте ударов и больших усилий при растирании соли!**)

Немного хлората калия поместите в сухую чистую пробирку, добавьте немного диоксида марганца и перемешайте. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, которую опустите в небольшой стаканчик или колбочку. Осторожно нагревайте пробирку с хлоратом калия, собирая выделяющийся газ методом вытеснения воздуха. При помощи тлеющей лучинки докажите, что этот газ - кислород.

Какую роль выполняет в этой реакции диоксид марганца? Как может проходить разложение хлората при отсутствии катализатора? Напишите уравнения реакции.

в) Компропорционирование соединений брома.

К нескольким каплям раствора бромата калия добавьте равный объем бромида. Что наблюдается? Добавьте несколько капель раствора серной кислоты. Какое вещество образуется? Напишите уравнения реакции. Какую роль выполняют в данной реакции бромид-ионы и бромат-ионы? Как зависит окислительная способность бромат-ионов от *рН*? Дайте определение данному типу реакций.

Опыт 5. Экспериментальная задача.

а) В трех пробирках находятся растворы хлорида, бромида и иодида. Определите содержимое каждой пробирки, используя хлорную воду (опыт 1) и гексан.

б) В трех пробирках находятся растворы хлорида, гипохлорита и перхлората. Определите содержимое каждой пробирки.

в) В трех пробирках находятся растворы фторида, хлорида и бромида. Определите содержимое каждой пробирки.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Напишите (самостоятельно!) электронные формулы всех галогенов. Проверьте себя по учебнику. Подчеркните валентные электроны. Каковы квантовые числа (главное и орбитальное) валентных электронов в невозбужденном состоянии?

2. Нарисуйте электронно-графические схемы основного и возможных возбужденных состояний атома хлора. Какая орбиталь используется для распаривания электронов? Каково орбитальное квантовое число этой орбитали? Какую валентность будет проявлять хлор в каждом состоянии?

3. Напишите уравнения реакций, используемые для получения галогенов в промышленности, в лаборатории.

4. Напишите уравнения реакций, используемые для получения галогенводородов в промышленности, в лаборатории.

5. Чем объяснить, что температура кипения фтороводорода выше, чем других галогенводородов?

6. Напишите уравнения реакций, используемые для получения оксидов хлора. Можно ли получить их прямым путем? Ответ подтвердите термодинамическими данными.

7. Напишите уравнения реакций, используемые для получения гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, йодноватой и йодной кислот.

8. Какие вещества "скрываются" под названиями: соляная кислота, поваренная соль, сильвинит, бертолетова соль, жавелевая вода, бромная вода, йодная настойка, хлорная известь? Как их получают и используют?

9. Какими качественными реакциями можно определить наличие в растворе йода, хлорид-, бромид-, иодид-ионов? По каким свойствам, при помощи каких реагентов можно различить растворы хлорида и гипохлорита калия?

10. Концентрационная константа равновесия процесса

H2 + I2 ⇔ 2 HI

при 600оС равна 70. В каком соотношении следует взять простые вещества, чтобы степень превращения йода при этой температуре составила 99%?

11. Во сколько раз следует разбавить раствор плавиковой кислоты с pH = 2, чтобы pH изменился на единицу?

12. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, оцените полноту протекания процесса окисления иодида хлором.

13. Во сколько раз растворимость иодида свинца в воде выше его растворимости в 0,1н. иодоводородной кислоте?

14. Определите массу бертолетовой соли, которую можно получить при взаимодействии 1,2 кубометра хлора (7 градусов Цельсия и 96.8 кПа) с горячим раствором КОН

15. Смесь двух галогенидов калия общей массой 5,00 г растворили в воде. При добавлении к полученному раствору избытка раствора нитрата серебра было получено 8,58 г осадка. Определите: а) Какие галогениды калия могли быть взяты в смеси; б) качественный состав и возможную окраску осадка; в) количественный состав возможных смесей (массовые доли)

16. Закончите уравнения реакций, для ОВР используйте метод электронно-ионных уравнений:

1. F2 + SiO2 → …
2. F2 + NaOH → OF2 + …
3. AlF3 + KF → …
4. Cl2 + Mn(OH)2 + KOH → MnO2 + …
5. Cl2 + I2 + H2O → HIO3 + …
6. ClO2 + Ba(OH)2 → Ba(ClO2)2 + …
7. Br2 + K2SO3 + H2O → …
8. KBrO →KВrO3 + …
9. KBrO + K[Cr(OH)4] + KOH → K2CrO4 +…
10. KI + H2O2 → I2+ …
11. KIO3 +KI + H2SO4 → …

**СЕРА**

**Программа**

Кислород и сера: простые вещества, строение молекул, реакционноспособность.

Халькогеноводороды: устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Халькогениды. Оксиды и сульфиды. Ангидриды и тиоангидриды. Тиосоли. Пероксосоединения. Полисульфиды.

Кислородные соединения серы. Сернистый ангидрид и сернистая кислота, окислительно-восстановительная двойственность. Тиосерная кислота и ее соли, строение и свойства. Серные гомоцепи. Политионовые кислоты и их соли. Серный ангидрид и серная кислота. Реакции присоединения к серной кислоте. Полисерные кислоты и их соли.

Сера - типичный неметаллический элемент. По электроотрицательности (ЭО = 2,5) она уступает только галогенам, кислороду и азоту. Атом серы имеет шесть валентных электронов, *3s23p4*. Сера в отличие от кислорода имеет также *3d-* орбитали, на которые могут перейти электроны с *s-* и *p-* орбиталей при возбужденном состоянии атома (изобразите электронное строение серы в возбужденных состояниях). Наличие двух неспаренных электронов на *3p* орбитали обуславливает образование атомом серы в соединениях с другими элементами двух общих электронных пар и проявлению степеней окисления -2 или +2. Последовательное распаривание *3p*, а затем и *3s* электронов приводит к образованию 4 или 6 электронных пар и проявлению серой степеней окисления +4 и +6. Наиболее стабильны степени окисления -2 (в соединениях с металлами) и +6 (в SO42-, SF6).

Сера является распространенным элементом (0,03 мол. %), в природе встречается в самородном виде, в соединениях с металлами (ZnS, HgS, PbS, Cu2S, FeS2 и др.), а также в виде сульфатных минералов (CaSO4⋅2H2O, Na2SO4⋅10H2O и др.). (Дайте названия природным минералам серы).

Получают серу несколькими методами. Выплавлением перегретым паром из породы, из серосодержащих газов SO2, H2S (газы после отжига сульфидных руд, природный газ). Очищают серу перегонкой.

Сера существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Желтая сера α-S ромбической структуры, бледно-желтая сера β-S моноклинной структуры. Температура плавления β-S - 119,3оС. При нагревании жидкой серы изменяется ее молекулярный состав. Вблизи точки плавления жидкая серы состоит из колец S8, она имеет светло- желтую окраску и малую вязкость. При 160оС молекулы S8 дециклизуются и объединяются в цепи, которые после 187оС начинают постепенно разрушаться. Температура кипения серы - 444,7оС.

Сера - активный неметалл. При стандартных условиях быстро реагирует с фтором, медленно с ртутью и серебром. При нагревании активно взаимодействует со многими простыми и сложными веществами. В соединениях с металлами сера, как и кислород, является окислителем. В отличие от кислорода, в реакциях с N2, галогенами сера является восстановителем. В кипящих растворах щелочей сера диспропорционирует:

3S + NaOH = 2Na2S + Na2SO3 + 3H2O; ΔGо = - 84 кДж/моль.

Наибольшее сходство серы и кислорода проявляется в соединениях, в которых элементы имеют степень окисления -2. Важнейшее соединение - сероводород. H2S - газ с неприятным запахом. Температура плавления равна -86оС, tкип. = - 60оС. Ядовит. Молекула H2S имеет угловую форму. ∠ HSH = 92о, d(H-S) = 0,133 нм. Водный раствор H2S - слабая сероводородная кислота (К1 = 1⋅10-7; К2 = 1,3⋅10-13). Соли сероводородной кислоты называют сульфидами. Существуют несколько методов получения сульфидов:

1. прямым методом взаимодействия металла с серой, находящихся в запаянной ампуле, при повышенной температуре. Получают сульфиды Сu2S, CuS, FeS, Al2S3, Ag2S, NiS и др.;
2. воздействием при высокой температуре 500-1500оС потока сероводорода и (или) сероуглерода на соединения металлов (Cr2S3, ZnS, Ga2S3, La2S3 и др.);
3. восстановлением сульфатов металлов водородом (FeS, MnS, GdS, ZnS, CaS, SrS, BaS);
4. взаимодействием ионов Меn+ и S2-, происходящим при барботировании потока сероводорода через водный или органический раствор, содержащий ионы металлов (PbS, HgS и др.)

Как и оксиды, сульфиды бывают основными (Na2S, MgS), амфотерными (Al2S3), кислотными (SiS2). При взаимодействии основных оксидов с кислотными образуются сложные сульфиды, которые можно также считать тиосолями.

В воде растворимы сульфиды *s*-элементов I группы, а также (NH4)2S. Реакция взаимодействия нерастворимого в воде сульфида с галогеноводородной кислотой протекает следующим образом:

MS + 2H+ ⇔ H2S + M2+

В правой части этого уравнения записан слабый электролит H2S, а в левой - осадок MS. В зависимости от того, тенденция образования какого из веществ преобладает, равновесие сдвинуто либо вправо (осадок растворяется), или влево (осадок не растворяется). В кислотах не растворяются те сульфиды, *ПР* которых мало.

Тенденция серы образовывать гомоцепи реализуется в персульфидах типа Me2Sn, где n = 2-8. Чаще всего n = 2. Многосернистые соединения водорода H2Sm (m = 2-23) называются сульфанами. Персульфид водорода - аналог пероксида водорода и может вступать в окислительно-восстановительные реакции, диспропорционировать. (Как соотносятся окислительно-восстановительные свойства H2O2 и H2S2? Почему?). Степень окисления +2 для серы малохарактерна. Известны соединения типа SHal2, которые малоустойчивы.

Степень окисления +4 проявляется у серы в ее тетрагалидах SHal4, оксодигалидах SOHal2, диоксиде серы SO2, а также в отвечающих им анионах.

SO2 (сернистый газ) получают сжиганием элементарной серы, сероводорода, органических соединений серы или обжигом пирита FeS2. Большая часть SO2 направляется в производство H2SO4. Сернистый газ образуется также в ряде металлургических процессов и при сжигании каменных углей, в частности на электростанциях. Выбросы SO2 загрязняют атмосферу, являются причинами кислотных дождей, которые очень пагубно воздействуют на растения, почву, животный мир. Наиболее полное улавливание SO2 - важная, еще нерешенная техническая задача. В лабораторных условиях SO2 получают по реакции:

Na2SO3 + 2H2SO4 → NaHSO4 + SO2 + H2O

SO2 - бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращаемый в жидкость, tпл. = -75оС, tкип. = -10оС. Ядовит. Жидкий SO2 - ионизирующий растворитель. Молекула SO2 имеет угловое строение. Валентный угол ∠OSO = 119,5о, длина связи d(S-O) = 0,143 нм. В 1 объеме воды при комнатной температуре и обычном давлении растворяется 36 объемов SO2. Водный раствор SO2, называется сернистой кислотой. Основная масса SO2 находится в растворе в гидратированной форме SO2⋅nH2O (например, SO2⋅7H2O). Сравнительно небольшая часть молекул взаимодействует с водой по схеме:

SO2 + H2O ⇔ H2SO3 ⇔ H+ +HSO3- ⇔ 2H+ +SO32-;

К1 = 1,7⋅10-2; К2 =6,2⋅10-8

H2SO3 образует соли двух типов: сульфиты - Na2SO3 и гидросульфиты - NaHSO3. В воде растворимы лишь соли *s*-элементов I группы. Ион SO32- - активный донор электронной пары, легко переходит в ион SO42- , что обуславливает восстановительные свойства иона:

SO32- + 2OH- - 2е = SO42- + H2O; Eо = 0,53 В.

Окислительные свойства ион SO32- проявляет с немногими более сильными восстановителями.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:

4Na2SO3 → Na2S + 3Na2SO4

При восстановлении сульфитов цинком в кислом растворе образуются соли дитионистой кислоты (К1 = 5⋅10-1, К2 = 4⋅10-3) H2S2O4, которая неустойчива. Подобно H2SO3 она существует в двух формах:

НO OH O O

\ / ⎥⎥⎢ ⎥⎥⎢

S ⎯ S ⇔ H ⎯ S ⎯ S ⎯ H

// \\ ⎥⎥⎢ ⎥⎥⎢

O O O O

При нагревании раствора Na2SO3 с порошкообразной серой образуется тиосульфат натрия, который в промышленности получают окислением Na2S2 кислородом воздуха. H2S2O3 - довольно сильная кислота (К1 = 2,5⋅10-1, К2 = 1,9⋅10-2), при комнатной температуре неустойчива и разлагается на H2O, SO2 и S. Соль кислоты - тиосульфат натрия Na2S2O3 - важнейший реактив йодометрии. Этим методом определяют содержание разнообразных окислителей. К анализируемому раствору окислителя добавляют избыток раствора KI и выделившийся при действии окислителя йод титруют раствором Na2S2O3 , используя крахмал в качестве индикатора.

2Na2S2O3 + I2 = 2NaI + Na2S4O6

Na2S4O6 - соль тетратионовой кислоты, имеющей структуру:

O O

⎥⎢⎢ ⎥⎥⎢

HO ⎯ S ⎯ S ⎯ S ⎯ S ⎯ OH

⎥⎢⎢ ⎥⎥⎢

O O

Известны также и другие политионовые кислоты, имеющие общую формулу H2SxO6 (x = 3-6).

Сведения о важнейших кислотах серы приведены в таблице 1. Кроме использования таблицы в справочных целях, желательно выучить ее наизусть.

В Na2S2O3 находятся два атома серы в различных положениях и им могут быть присвоены степени окисления +4 или +6 и -2 (объясните почему?).

Степень окисления серы +6 проявляется в гексафториде SF6, триоксиде SO3, диоксогалогенидах SO2Hal2 , а также в отвечающих им анионных комплексах. Соединения SO2Hal2 в стандартных условиях - жидкости или газы. Типично кислотные соединения и легко гидролизуются:

SO2Cl2 + 2H2O = 4H+ + SO42- + 2Cl-

Молекула SF6 имеет форму октаэдра с атомом серы в центре. Химически инертна. На SF6 не действуют ни вода, ни щелочи, ни кислоты, несмотря на то, что гидролиз SF6 в растворах характеризуется величиной ΔGo = - 460 кДж/моль. (Чем вызвана низкая реакционная способность SF6?).

SO3 получают каталитическим окислением SO2 кислородом воздуха при 500оС. Катализатором является V2O5 с добавками Na2O и SiO2. Триоксид серы - летучая жидкость tкип. = 44,8оС, состоящая в основном из циклических тримерных молекул (SO3)3. При охлаждении до 16,8оС она затвердевает в прозрачную массу, напоминающую лед. Эта льдовидная модификация γ-SO3. При хранении переходит в асбестовидную модификацию, состоящую из зигзагообразных цепей (SO3)n различной длины. SO3 реагирует с H2O, HCl, HF, NH3.

SO3 + Н2О = H2[SO4]; HF + SO3 = H[SO3F];

SO3 + HCl = H[SO3Cl]; H3N + SO3 = H[SO3NH2].

Таблица 1

**Важнейшие кислоты серы и их соли**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Формула | Константа диссоциации | Название кислоты | Название солей |
| H2S | K1=1⋅10-7  K2=1,3⋅10-13 | Сероводород-ная | Сульфиды |
| H2Sn |  | Сульфановые | Полисульфиды |
| H2SO3 | K1=1,7⋅10-2  K2=6,2⋅10-8 | Сернистая | Сульфиты |
| H2S2O4 | K2=3,55⋅10-3 | Дитионистая | Дитиониты |
| H2S2O6 | K1=6,3⋅10-1  K2=4,0⋅10-4 | Дитионовая | Дитионаты |
| H2SxO6 (x=3-6) |  | Политионовые | Политионаты |
| H2S2O3 | K1=2,5⋅10-1  K2=1,9⋅10-2 | Тиосерная (неустойчивая) | Тиосульфаты |
| H2SO4 | K1=1,0⋅103  K2=1,2⋅10-2 | Серная | Сульфаты |
| H2S2O7 |  | Двусерная | Дисульфаты |
| H2S3O10 |  | Трисерная | Трисульфаты |
| H2S2O8 |  | Пероксодисер-ная | Пероксоди-сульфаты |
| H[SO3Cl] |  | Хлорсульфоно-вая | В воде полностью гидролизуются |

Получение серной кислоты из SO3 является основным методом ее производства (контактный метод). SO3 направляют на поглощение не в воду, а в концентрированную серную кислоту. Поглощение водой неэффективно, т.к. газообразный SO3 реагирует сначала с водяным паром и значительная часть H2SO4 получается в виде тумана.

В водных растворах H2SO4 сильная двухосновная кислота (К1 = 103; К2 = 1,2⋅10-2). Гидратация H2SO4 сопровождается выделением большого количества тепла за счет образования гидратов. (Почему при разбавлении серной кислоты необходимо приливать кислоту к воде, а не воду к кислоте?).

Большинство сульфатов хорошо растворимо в воде. Плохо растворимы сульфаты Ba2+, Sr2+, Pb2+, ряда редкоземельных элементов. Из водных растворов сульфаты выделяются в виде кристаллогидратов: CuSO4⋅5H2O, FeSO4⋅7H2O и т.д., которые называются купоросами.

Безводные сульфаты получают взаимодействием SO3 с хлоридами металлов в безводных растворах.

Подобно оксиду серы (VI), полимерными могут быть и сульфат-ионы, построенные из структурных тетраэдрических единиц SO42-. При растворении SO3 в концентрированной серной кислоте образуются полимерные кислоты: H2SO4, H2S2O7, H2S3O10 и т.д. (см. таблицу).

H ⎯ O O O O O ⎯ H

\ ⎥⎥⎢ / \ ⎥⎥ /

S S

⎥⎥⎢ ⎥⎥

O O

двусерная кислота

Смесь H2SO4, H2S2O7, H2S3O10, H2S4O13 - густая маслянистая, дымящаяся на воздухе жидкость, называемая олеумом. Роль мостика, объединяющего сульфатные группы, может играть и пероксид - ион. H2S2O8 - пероксодисульфат водорода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 2**

Опыт 1. Ромбическая сера.

(**Опыт проводится вдали от огня из-за огнеопасности растворителя**)

Каплю раствора серы в толуоле нанести при помощи стеклянной палочки на предметное стекло, поместить его под объектив микроскопа и наблюдать за ростом кристаллов при испарении толуола. Зарисовать кристаллы серы.

Опыт 2. Пластическая сера.

Сухую пробирку (использовать имеющиеся в лаборатории битые пробирки), наполненную до половины кусочками серы, нагреть до плавления серы. Часть получившейся светло-желтой жидкости вылить в стакан с водой. Продолжать нагревание оставшейся жидкости, наблюдая за последующими изменениями цвета и вязкости серы. Довести серу до кипения и тоже вылить в стакан с водой. Сравнить обе полученные разновидности серы.

Опыт 3. Диспропорционирование серы.

К порошку серы, находящемуся в тигле, прилить концентрированный раствор щелочи. Смесь кипятить 10 минут. С помощью бумаги, смоченной раствором нитрата свинца, установить присутствие в растворе сульфид-иона. Какие продукты еще образуются? Запишите уравнение реакции.

Опыт 4. Окислительные свойства серы (**ТЯГА!**).

Тщательно перемешанную смесь цинковой пыли и серного цвета (в весовом соотношении 1:2) поместить на кусок асбеста и прикоснуться к ней горячей стеклянной палочкой или нагреть смесь на спиртовой горелке. Объясните вспышку.

Опыт 5. Получение и свойства сероводорода.

(**Сероводород ядовит! Все работы обязательно проводить в вытяжном шкафу!**)

Положить в пробирку кусочек сернистого железа и прилить соляной кислоты (1:1). Осторожно исследовать запах выделяющегося газа. Написать уравнение реакции получения сероводорода. Поднести к отверстию пробирки полоску влажной синей лакмусовой бумаги и объяснить наблюдаемое изменение цвета. Затем поднести к отверстию пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата свинца, наблюдать изменение цвета бумажки и написать уравнение реакции открытия сероводорода.

Опыт 6. Восстановительные свойства сероводорода.

а) Подействовать сероводородной водой на бромную воду. Наблюдать выделение серы и обесцвечивание раствора. Написать уравнение реакции.

б) Прилить к сероводородной воде несколько капель концентрированной азотной кислоты. Наблюдать выделение серы и окислов азота. Написать уравнения реакций.

в) На раствор перманганата калия, подкисленный несколькими каплями разбавленной серной кислоты, подействовать сероводородной водой. Наблюдать выделение серы и обесцвечивание раствора. Написать уравнение реакции.

Опыт 7. Получение и свойства сульфида алюминия.

Приготовить однородную смесь из 1 г порошка алюминия и 1,8 г серного цвета. Насыпать смесь кучкой на металлический лист и подогреть до начала реакции. Происходит сильная вспышка, образуется сульфид алюминия.

Перенести образовавшийся сульфид в пробирку с водой. Определить природу выделяющегося газа при помощи полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата или ацетата свинца. Испытать отношение оставшегося в пробирке осадка к растворам кислоты и щелочи. Какое вещество было в пробирке? Написать уравнения реакций.

Опыт 8. Получение сульфидов металлов.

а) Осаждение сульфидом аммония.

В ряд пробирок налить по 2 мл растворов солей железа (II), марганца (II), цинка, кадмия, сурьмы (III) и меди (II). В каждую пробирку прибавить по 2 мл раствора сульфида аммония. Отметить цвет образующихся осадков. Написать уравнения реакций и величины произведений растворимости сульфидов этих металлов (см. Справочник химика). Объяснить, используя понятие «произведение растворимости», процесс осаждения сульфидов в этих условиях.

Испытать действие 3%-ного раствора соляной кислоты на полученные осадки, взяв небольшое количество их. Объяснить различное действие соляной кислоты на сульфиды металлов.

Объяснить, почему осадки выпадают не из всех растворов. Какие вещества образуются при действии сероводорода на раствор соли железа (II)? Классифицировать исследованные сульфиды по их растворимости в воде и кислотах. Составить следующую таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Сульфиды, растворимые в воде | Сульфиды, раствори-мые в разбавленных кислотах и нераство-римые в воде | Сульфиды, нерастворимые в разбавленных кислотах. |
|  |  |  |

Для открытия сульфид-иона в растворе применяется раствор нитрата свинца.

Опыт 9. Получение сернистого газа сжиганием серы (**ТЯГА!**).

В чистую железную ложечку помещают немного серы, поджигают ее и вносят в колбу с небольшим количеством воды. Когда сера сгорит, закрыть колбу пробкой и взболтать. Полученный раствор сохранить для последующих опытов.

Опыт 10. Окислительно-восстановительные свойства сернистой кислоты.

а) К небольшому количеству раствора сернистой кислоты (использовать полученный в предыдущем опыте раствор) прилить бромной воды. Наблюдать обесцвечивание раствора и доказать образование серной кислоты. Написать уравнение реакции.

б) Подействовать на сероводородную воду полученным раствором сернистой кислоты. Наблюдать выпадение серы, написать уравнение реакции.

в) Налить в пробирку с раствором сернистой кислоты немного разбавленного раствора фуксина. Наблюдать исчезновение окраски. Затем смесь в пробирке нагреть. Что наблюдается?

Опыт 11. Реакция на сульфит-ион.

Прилить к раствору сернистой кислоты немного раствора едкого натра для того, чтобы сместить равновесие в сторону образования сульфит-ионов, затем подействовать раствором хлористого бария. Написать уравнение реакции в ионном виде. На полученный осадок подействовать концентрированной соляной кислотой. Что наблюдается?

Опыт 12. Обугливание органических веществ под действием серной кислоты.

а) Налить в пробирку немного концентрированной серной кислоты и опустить в нее лучинку. Объяснить причину обугливания лучинки.

б) На листке белой бумаги при помощи стеклянной палочки, смоченной разбавленной серной кислотой, сделать надпись. Подержать лист над горелкой или электрической плиткой до высыхания. Что наблюдается?

Сделать вывод о правилах обращения с растворами серной кислоты.

Опыт 13. Окислительные свойства серной кислоты.

а) Действие на металлы.

Подействовать разбавленной серной кислотой на следующие металлы: медь, цинк, алюминий. В случае медленно протекающих реакций осторожно подогреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакций. Определить какой ион является окислителем в этих случаях.

Подействовать концентрированной серной кислотой на те же металлы, подогреть, отметить цвет и запах продуктов реакций. Написать уравнения реакций. Определить, какой ион является окислителем.

б) Действие на неметаллы.

Нагреть две пробирки с небольшим количеством концентрированной серной кислоты, в одну из которых поместить кусочек серы, в другую кусочек угля. Осторожно исследовать запах выделяющегося газа. Написать уравнения реакций.

Опыт 14. Реакция на сульфат-ион.

Налить в пробирку небольшое количество разбавленной серной кислоты и подействовать раствором хлорида бария. К полученному раствору прилить концентрированной соляной кислоты. Растворяется ли осадок? Написать уравнение реакции в ионной форме. Сравнить эту реакцию с реакцией открытия сульфит-иона.

Опыт 15. Тиосульфат натрия.

а) Получение тиосульфата натрия.

Поместить в небольшую коническую колбу 3,5 г сульфита натрия и 50 мл воды. Взвесить 2,5 г серного цвета и, смочив серу спиртом (зачем?), перенести ее в колбу с раствором сульфита натрия. Смесь нагреть до кипения. Признаком конца процесса является нейтральная реакция раствора. Полученный горячий раствор отфильтровать и упарить на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие после охлаждения кристаллы отсосать на воронке Бюхнера. Написать уравнение реакции. Написать графическую формулу тиосульфата натрия.

б) Свойства тиосульфата натрия.

1. Растворить несколько кристаллов тиосульфата натрия в небольшом количестве воды и добавить 1-2 мл раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

2. Положить на крышку тигля несколько кристаллов тиосульфата натрия и сначала осторожно, а затем сильно нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Доказать, какие вещества образовались при распаде тиосульфата натрия.

3. Налить в пробирку 3-4 мл хлорной воды и прибавить по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения запаха хлора. Написать уравнение реакции. Почему тиосульфат натрия называют «антихлором»?

4. Проделать аналогичный опыт с йодной водой. Написать уравнение реакции.

Почему при взаимодействии хлорной и йодной воды с тиосульфатом натрия получают различные продукты окисления серы? Что образуется при взаимодействии тиосульфата натрия с бромной водой?

Опыт 16. Катализ.

Приготовить в пробирке раствор 30%-ной серной кислоты, в который добавлено несколько капель раствора перманганата калия. Разлить раствор в три пробирки, в первую добавить 1 каплю 1М раствора нитрата калия. Затем одновременно положить в первую и вторую пробирки по одинаковому кусочку цинка и заметить время. Третья пробирка остается для сравнения. Наблюдать обесцвечивание жидкости в пробирках, отметить время полного обесцвечивания в каждой пробирке. Написать уравнение реакции обесцвечивания растворов. Объяснить роль добавки нитрата калия.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Почему такие металлы как Pb, Cu, Fe с кислородом реагируют медленно, а с серой быстро?

2. Почему сера встречается в природе в самородном состоянии. Каковы особенности районов, где находятся ее залежи?

3. Приведите реакции лежащие в основе методов получения элементарной серы.

4. Приведите примеры реакций, в которых вода является:

а) основанием

б) кислотой

в) восстановителем

г) окислителем

5. Сравнить строение молекул халькогеноводородов.

6. Привести термодинамическое обоснование неустойчивости пероксида водорода.

7. Как влияет реакция среды на окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода?

8. Назовите практически значимый персульфид металла. Где он применяется?

9. Сравнить окислительно-восстановительные свойства серы (IV) и селена (IV).

10. Изобразите структурные формулы сернистой и дитионовой кислот. В каких изомерных формах существуют кислоты? Дайте определение явлению изомерии.

11. Расположить натриевые соли в порядке увеличения рН их равномолярных водных растворов: сульфат, сульфид, сульфит.

12. Для какой цели Na2S2O3 применяют в йодометрии?

13. В пяти банках без этикеток находятся пять чистых натриевых солей: персульфат, сульфат, сульфид, сульфит и тиосульфат. Как распознать, где какая соль находится?

14. При некоторой температуре термодинамическая константа равновесия процесса

SO2Cl2 (г) ⇔ SO2 (г) + Cl2 (г)

равна 2,9⋅10-2. Вычислить степень диссоциации хлористого сульфурила по приведенной схеме, если равновесное давление газовой смеси равно 0,5 атм.

15.Изобразите структурные формулы полисерных кислот H2S3O10 и H2S5O16.

**АЗОТ**

**Программа**

Общая характеристика основных валентных состояний, окислительно-восстановительные превращения и особенности химии азота. Азот в природе. Физико-химические аспекты проблемы связанного азота.

Водородные соединения азота. Аммиак, комплексные соединения. Гидразин, сравнение с пероксидом водорода и аммиаком, кислотность, устойчивость, свойства, производные. Гидроксиламин, сравнение с пероксидом водорода, аммиаком и гидразином, устойчивость, свойства, производные.

Кислородные соединения азота. Азотистая кислота и ее соли, строение, окислительно-восстановительная двойственность. Азотная кислота и ее соли, характер восстановления.

Азот - элемент второго периода, главной подгруппы V группы. Строение электронной оболочки атома обуславливает максимальную ковалентность азота равную 4, причем 3 связи образуются по обменному и одна по донорно-акцепторному механизму. Азот образует соединения со степенями окисления азота от -3 до +5.

Азот - типичный неметалл, по электроотрицательности следующий за фтором и кислородом. Тем не менее, простое вещество азот чрезвычайно инертно, что объясняется очень прочной тройной связью в молекуле азота N2. Только при высоких температурах или активации электрическим разрядом азот начинает взаимодействовать с активными металлами, водородом, кислородом. Большая устойчивость нулевой степени окисления приводит также к тому, что большинство соединений азота неустойчивы.

Промышленный способ получения азота - ректификация сжиженного воздуха, в лаборатории чистый азот получают разложением нитрита аммония. Азот используется для синтеза аммиака, создания инертной атмосферы.

Низшую степень окисления -3 азот проявляет в нитридах, аммиаке и солях аммония. Связи N-Н в молекуле аммиака слабо полярны, поэтому кислотных свойств это вещество практически не имеет. Тем не менее, продукты замещения атомов водорода на металл (амиды, имиды и нитриды) могут быть получены при взаимодействии наиболее активных металлов с аммиаком. Нитриды активных металлов также могут быть получены взаимодействием их с азотом. Связь в этих соединениях близка к ионной, водой они нацело гидролизуются с образованием аммиака. Вместе с тем существуют нитриды, где азот включается в кристаллическую решетку металла с сохранением металлической связи. Такие нитриды образуют *d*-элементы, как правило, это соединения переменного состава, они отличаются большой механической и химической устойчивостью, практически не гидролизуются и не разлагаются кислотами.

Характерной особенностью молекулы аммиака является наличие неподеленной электронной пары на атоме азота, а значит способность к образованию донорно-акцепторных связей. При растворении аммиака в воде это приводит к образованию ионов аммония, смещению равновесия диссоциации воды и к появлению в растворе избытка гидроксид ионов. Условно это иногда связывают с образованием "гидроксида аммония", однако фактически такого вещества не существует. Тем не менее, раствор аммиака проявляет свойства слабого основания.

Еще более активно аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли аммония - бесцветные, хорошо растворимые вещества, по многим свойствам близкие к солям калия, так как радиусы ионов аммония и калия примерно одинаковы. Однако соли аммония подвергаются гидролизу по катиону, реакция их водных растворов - кислая. Отличаются соли аммония также термической неустойчивостью, причем характер разложения зависит от типа кислоты:

1. обратимое разложение, если кислота летуча, с образованием соли аммония на холодных частях прибора,
2. необратимое разложение, если кислота нелетуча,
3. окислительно-восстановительная реакция, если анион кислоты проявляет окислительные свойства.

Поскольку аммиак достаточно устойчивое вещество, восстановительные свойства его выражены слабо, проявляются лишь при взаимодействии с сильными окислителями (перманганат калия) или при повышенной температуре. При нагревании аммиак способен восстанавливать многие оксиды металлов.

Восстановительные свойства аммиака проявляются и в его реакциях с кислородом. Промышленное значение имеет окисление аммиака кислородом в присутствии катализатора до оксида азота (II):

4NH3 + 5O2 = 4NO + 6H2O

В промышленности аммиак получают синтезом из простых веществ. Вследствие обратимости реакции и инертности азота ее приходится проводить при высоких давлениях (30 МПа) и температуре 450оС, в присутствии катализатора (губчатое железо с активирующими добавками). В лаборатории аммиак обычно получают взаимодействием солей аммония со щелочами. Применяется он очень широко: в производстве азотной кислоты, как удобрение (в виде раствора), в холодильных установках и др.

Степени окисления -2 соответствует гидразин N2H4 и его производные. Молекула гидразина составлена как бы из двух молекул аммиака, потому в их свойствах много общего. Подобно аммиаку гидразин взаимодействует с водой и кислотами, но образует два ряда солей. Для гидразина также характерны восстановительные свойства, но сильными восстановителями он может восстанавливаться до аммиака. Горение гидразина связано с выделением большого количества энергии, на чем основано его применение в качестве ракетного топлива.

N2H4(ж) + O2(г) = N2(г) + 2H2O(ж); ΔHo298=622 кДж

Степень окисления -1 азот имеет в гидроксиламине NH2OH. Это вещество можно рассматривать как производное аммиака, где один атом водорода замещен на гидроксильную группу. Характерные для аммиака свойства присущи и гидроксиламину. Гидроксиламин и его соли, наряду с восстановительными, проявляют и заметные окислительные свойства.

Азотистоводородная кислота HN3, где формально степень окисления азота -1/3, может быть представлена как азотная кислота, в которой атомы кислорода заменены на азот в степени окисления -3 (структурная формула?). Таким образом, можно считать, что в этом соединении разные атомы азота: один в степени окисления +5, два других - -3. Подобно азотной кислоте азотистоводородная окисляет металлы за счет своего аниона. Однако, в отличие от азотной, это слабая кислота. Ее соли, азиды, чрезвычайно взрывчаты и применяются в качестве детонаторов.

Положительные степени окисления азот проявляет в разнообразных оксидах, гидроксидах со степенью окисления +3 и +5 (азотистая и азотная кислоты) и их солях. Общим свойством всех этих веществ является невысокая устойчивость и окислительная активность.

Из всех оксидов только один, оксид азота (II), может быть получен при высоких температурах, остальные получают косвенным путем. Два оксида (N2O и NO) не взаимодействуют при обычных условиях с водой и растворами щелочей, т.е. являются несолеобразующими оксидами, остальные проявляют кислотный характер.

Оксид азота (I) правильнее было называть оксонитрид азота (структурная формула N¯=N+=O). В химическом отношении это сравнительно инертное вещество, не ядовито, находит применение в качестве газового наркоза. В лаборатории может быть получено разложением нитрата аммония.

Оксид азота (II) в промышленности получают каталитическим окислением аммиака, а в лаборатории, обычно, реакцией разбавленной азотной кислоты с металлами. Это бесцветный газ, на воздухе легко окисляющийся до оксида азота (IV). При взаимодействии оксидов азота (II) и (IV) при низких температурах можно получить чрезвычайно неустойчивый оксид азота (III) - ангидрид азотистой кислоты.

Оксид азота (IV), ядовитый газ бурого цвета, в лаборатории получают реакцией концентрированной азотной кислоты с малоактивными металлами (медью) или разложением нитратов. Подобно оксидам хлора (IV) и (VI), оксид азота (IV) при взаимодействии с водой или растворами щелочей диспропорционирует и образует две кислоты - азотную и азотистую, или их соли. Если реакцию проводить в присутствии кислорода, получается только азотная кислота, что и используется в ее производстве:

4NO2 + O2 + 2H2O = 4HNO3

Молекула оксида азота (IV) содержит неспаренный электрон и может рассматриваться как устойчивый радикал. Этим объясняется высокая химическая активность оксида азота (IV) и его способность димеризоваться при низких температурах с образованием бесцветного димера N2O4. (Неспаренный электрон есть и в молекуле NO, но там этот электрон находится на энергетически невыгодной разрыхляющей орбитали, и способность к образованию димера ниже).

Осторожным обезвоживанием азотной кислоты можно получить оксид азота (V), бесцветное кристаллическое вещество, кислотный оксид и сильный окислитель.

Для кислотных гидроксидов азота характерны те же закономерности, что и для соответствующих соединений элементов других подгрупп (хлора, серы). С увеличением степени окисления центрального атома возрастают кислотные свойства и устойчивость вещества.

Азотистая кислота, слабая, неустойчивая (существует только в разбавленных растворах). Соли - нитриты, в растворах гидролизованы по аниону. Наряду с окислительными свойствами азотистая кислота и ее соли проявляют и восстановительные, окисляясь до нитратов.

Азотная кислота - сильная, более устойчива, чем азотистая, хотя при высокой концентрации уже при комнатной температуре окрашивается в бурый цвет образующимся при частичном разложении оксидом азота (IV). Безводная и концентрированная азотная кислота окисляет многие неметаллы (йод, фосфор, серу), способна вызвать воспламенение органических веществ. Сильные окислительные свойства азотной кислоты проявляются и в реакциях с металлами, причем в зависимости от активности металла и концентрации кислоты получаются различные продукты восстановления нитрат-иона (от оксида азота (IV) до иона аммония). Общее правило таково: чем активнее металл и менее концентрированная кислота, тем сильнее идет восстановление. Вместе с тем, некоторые металлы (в т.ч. железо) пассивируются концентрированной азотной кислотой за счет образования прочной оксидной пленки.

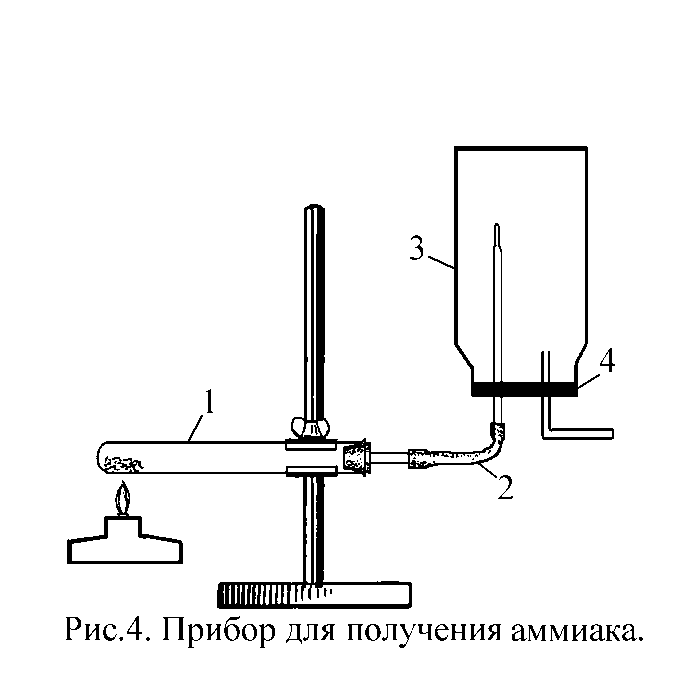
Соли азотной кислоты - нитраты, более устойчивы, окислительные свойства проявляют лишь при нагревании. На этом основано их применение как составной части "дымного" пороха, некоторых взрывчатых веществ. При нагревании происходит термическое разложение нитратов, продукты которого зависят от активности металла:

1. нитраты щелочных, щелочноземельных металлов образуют нитриты и кислород;
2. нитраты менее активных металлов - оксиды металлов, оксид азота (IV) и кислород;
3. нитраты малоактивных металлов, оксиды которых неустойчивы, - металл, оксид азота (IV) и кислород.

Наибольшее применение из кислородных соединений азота находит азотная кислота и ее соли. Это органический синтез (производство взрывчатых веществ, пластических масс, азотсодержащих органических веществ). Соли азотной кислоты применяются как удобрения.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 3**

Опыт 1. Получение аммиака и растворение его в воде (групповой).

Соберите прибор для получения аммиака (рис.4), состоящий из большой пробирки (1), газоотводной трубки (2) и сухой склянки емкостью 1л для растворения аммиака (3). В пробку (4), которой закрыта склянка (3), вставлены две стеклянные трубки: длинная, с оттянутым концом и короткая. На концы этих трубок надо приготовить 2 заглушки из отрезков резиновой трубки и кусочков стеклянных палочек.

В пробирку поместите смесь 2 г гидроксида кальция с рассчитанным количеством хлорида аммония, предварительно растертую в фарфоровой ступке. В чистый кристаллизатор налейте 1 л дистиллированной воды. Приготовьте индикаторную бумагу и стеклянную палочку для обнаружения аммиака.

Осторожно нагревайте реакционную пробирку (**ТЯГА!**), проверяя заполнение склянки (3), поднося к отверстию короткой трубки влажную индикаторную бумажку и стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой.

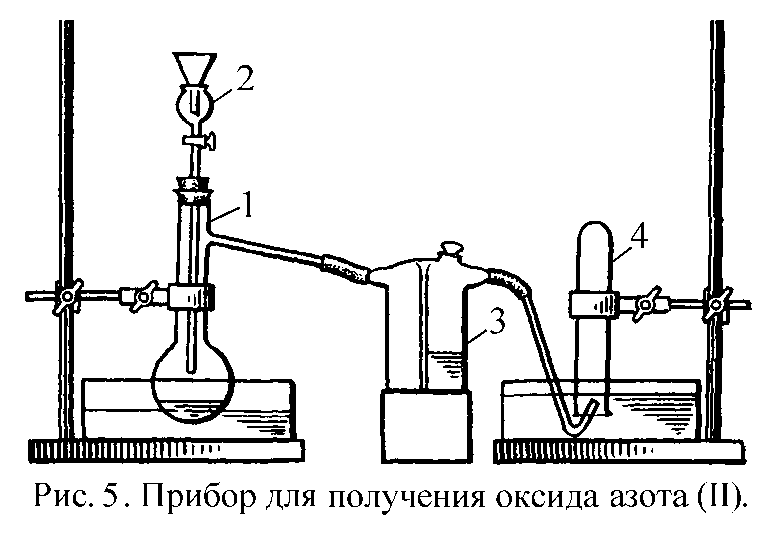
Когда склянка (3) заполнится аммиаком, прекратите нагревание, отсоедините пробирку-реактор, на концы стеклянных трубок наденьте заглушки. Не переворачивая склянку (3) вытащите пробку (4), смочите оттянутый конец длинной трубки водой и снова плотно (!) закройте склянку (3).

Опустите закрытый конец длинной трубки в кристаллизатор с водой и снимите заглушку. Наблюдайте энергичное заполнение склянки водой (фонтан). Когда опыт закончится, перелейте полученный раствор в склянку для хранения и сдайте лаборанту.

Определите концентрацию полученного раствора двумя путями: экспериментально, измерив его плотность ареометром, и теоретически, рассчитав по объему растворенного аммиака и объему израсходованной на это воды. Результаты сравните.

Ответьте на вопросы: Почему пробирка (1) должна быть закреплена горизонтально? Почему склянка (3) расположена вверх дном при заполнении ее аммиаком? Чем объясняется хорошая растворимость аммиака в воде? Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Получение оксида азота (II) (групповой).



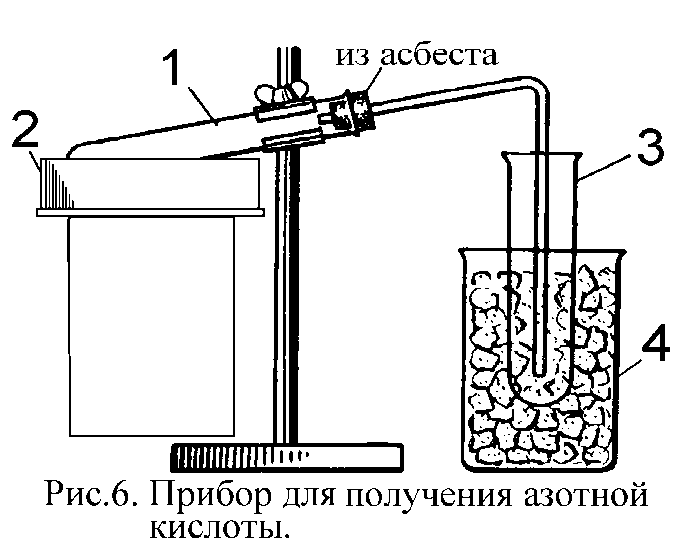
Соберите прибор (рис.5) для получения оксида азота (II), состоящий из колбы Вюрца (1) с капельной воронкой (2), промывалки с раствором щелочи (3), цилиндра (4) заполненного водой и опущенного в кристаллизатор с водой.

В колбу Вюрца поместите 50 мл 1М раствора сульфата железа (II) и 2 мл концентрированной серной кислоты, в капельную воронку - 50 мл 1М раствора нитрита натрия или калия. Налейте в пробирку 5 мл раствора сульфата железа (II) и опустите в раствор газоотводную трубку прибора.

По каплям приливайте раствор нитрита в колбу Вюрца, наблюдайте образование бурого газа в колбе (почему?) и его обесцвечивание после промывалки. Изменение окраски раствора сульфата железа (II) показывает, что воздух из прибора вытеснен оксидом азота (II). Перенесите газоотводную трубку в кристаллизатор с водой и подведите ее конец под опрокинутый цилиндр, заполненный водой. Наблюдайте заполнение цилиндра оксидом азота (II) (цвет?).

Когда цилиндр заполнится газом, закройте кран капельной воронки. Закройте цилиндр под водой листком бумаги, выньте из кристаллизатора. Откройте цилиндр (**ТЯГА!**) и на белом фоне наблюдайте изменение окраски. Напишите уравнения реакций, протекающих в колбе, промывалке, пробирке с раствором сульфата железа и при открывании цилиндра. Охарактеризуйте свойства оксида азота (II).

Опыт 3. Получение концентрированной азотной кислоты.

Соберите прибор для получения азотной кислоты (рис.6), состоящий из пробирки (1), помещенной на песчаную баню (2), которая нагревается на электроплитке, и пробирки-приемника (3), погруженной в охлаждающую смесь (лед (снег)+вода) (4).

В реакционную пробирку поместите 10-15 г кристаллов нитрата калия или натрия и добавьте такое количество концентрированной серной кислоты, чтобы она полностью пропитала соль. Газоотводная трубка должна быть присоединена на пробке из асбестового шнура. Приемник взвесьте, предварительно закрыв пленкой с резиновым колечком.

Постепенно нагревайте пробирку до температуры 100-130оС (**ТЯГА! Термометр в песчаной бане не оставлять!**). Наблюдайте отгонку концентрированной азотной кислоты (Ткип.?). Когда азотная кислота перегоняться почти перестанет, прекратите нагревание и, закрыв приемник пленкой, снова взвесьте его.

В отдельных пробирках проверьте полученную вами азотную кислоту на примесь сульфат-ионов (как?), ее взаимодействие с металлами (медь, железо), неметаллами (сера), органическими веществами (белая шерстяная нить - цветная реакция на белки). (**ТЯГА! Пробирки, где выделяется газ, быстро заливайте холодной водой!**) Напишите уравнения реакций, рассчитайте выход продукта.

Опыт 4. Свойства водородных соединений азота.

а) Свойства раствора аммиака.

Налейте в пробирку раствор аммиака и добавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина. О каком равновесии в растворе аммиака свидетельствует появившаяся окраска? Как сместить это равновесие в сторону образования молекул аммиака? иона аммония? Проделайте эти реакции и напишите уравнения реакций.

Налейте в пробирку 0.5 мл раствора перманганата калия и добавьте равный объем раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогрейте. Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнения реакций, считая, что марганец восстанавливается до степени окисления +4.

б) Свойства солей гидразина.

В пробирку налейте 2 мл воды, и добавьте несколько кристаллов сульфата гидразина. Испытайте реакцию водного раствора индикаторной бумагой. Напишите уравнения реакций гидролиза.

Добавьте к раствору соли гидразина несколько капель йодной воды. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

в) Свойства солей гидроксиламина.

В пробирку налейте 2 мл воды, и добавьте несколько кристаллов сульфата (или хлорида) гидроксиламина. Испытайте реакцию водного раствора индикаторной бумагой. Напишите уравнения реакций гидролиза.

Раствор соли гидроксиламина разделите на две части. К одной добавьте несколько капель йодной воды. Что наблюдается? К другой части раствора добавьте несколько кристаллов сульфата железа (II) и подкислите серной кислотой. Докажите наличие ионов железа (III) в полученном растворе с помощью роданида калия.

Какую роль играл гидроксиламин в первой реакции? во второй? Напишите уравнения реакций.

Опыт 5 Азотистая кислота и ее соли.

а) Налейте в пробирку 1 мл раствора нитрита натрия или калия и испытайте реакцию водного раствора индикаторной бумажкой. О каких свойствах азотистой кислоты говорит реакция раствора? Напишите уравнения реакций гидролиза.

Добавьте к раствору нитрита равный объем раствора серной кислоты. Что происходит? Можно ли получить при этих условиях азотистую кислоту? оксид азота (III)? Почему? Напишите уравнения реакций.

б) Налейте в одну пробирку 1 мл раствора перманганата калия, в другую - 1 мл раствора йодида калия. В каждую добавьте по 1-2 капле раствора серной кислоты и по 1 мл раствора нитрита натрия или калия. Что наблюдается? При помощи гексана или крахмала докажите, что во второй пробирке выделился йод. Какую роль играл нитрит в каждой реакции? Напишите уравнения реакций.

в) Получение азота в лаборатории.

В одну пробирку поместите немного кристаллов хлорида аммония, в другую - нитрита калия или натрия. Растворите соли в минимальном количестве воды и слейте полученные концентрированные растворы. Осторожно нагревайте полученную смесь до начала выделения газа. Испытайте его тлеющей лучинкой.

Какую роль выполнял нитрит в данной реакции? К какому типу она относится? Что произойдет при нагревании нитрита аммония? Напишите уравнения реакций.

Опыт 6 Азотная кислота и ее соли.

а) Реакция азотной кислоты с металлами.

Налейте в одну пробирку 0.5 мл концентрированной азотной кислоты, в другую - равный объем разбавленной. В каждую пробирку поместите кусочек меди. (**ТЯГА!**) Какой газ выделяется в каждой пробирке? (**Пробирки, где выделяется газ, быстро заливайте холодной водой!**)

В чем особенность взаимодействия азотной кислоты с металлами? Какие металлы пассивируются азотной кислотой?

б) Окислительные свойства нитрат-ионов.

В маленький стаканчик налейте 3-5 мл раствора нитрата калия или натрия и добавьте равный объем концентрированного раствора щелочи. В эту смесь всыпьте немного порошка цинка или алюминия, прикройте стаканчик стеклом или листком бумаги и оставьте до окончания реакции. Отметьте бурное выделение водорода (побочная реакция). Когда реакция закончится, внесите в стаканчик влажную индикаторную бумажку, осторожно понюхайте образовавшийся газ.

Какой газ, кроме водорода образовался? Напишите уравнения реакций. Какие вещества, нитраты или нитриты обладают более выраженными окислительными свойствами?

в) Разложение нитратов.

В сухую пробирку поместите 1-2 г нитрата калия или натрия, закрепите ее вертикально в лапке штатива и нагревайте до плавления, а затем до начала разложения соли. Осторожно внесите в пробирку тлеющую лучинку, что наблюдается?

В другую пробирку внесите несколько (!) кристаллов нитрата свинца, меди, или кобальта. Нагрейте до начала разложения соли и появления окрашенного газа. Напишите уравнения реакций. Как можно классифицировать нитраты по их отношению к нагреванию?

Опыт 7. Экспериментальная задача.

а) В трех пробирках растворы нитрата, нитрита и соли аммония. Как их распознать, используя минимум реактивов?

б) В трех пробирках растворы нитрата, соли аммония и соли гидроксиламина. Как их распознать, используя минимум реактивов?

в) В трех пробирках вода, растворы нитрата и хлорида калия. Как их распознать, при отсутствии реагентов на хлорид-ион?

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Напишите электронную формулу азота. Подчеркните валентные электроны. Каковы квантовые числа (главное и орбитальное) валентных электронов в невозбужденном состоянии?

2. Нарисуйте электронно-графические схемы основного и возможных возбужденных состояний атома азота. Почему для азота в отличие от других элементов подгруппы невозможно пятивалентное состояние? За счет чего он может быть четырехвалентным?

3. Используя методы ВС и МО, объясните повышенную прочность молекулы азота.

4. Аммиак - нитрид водорода или гидрид азота?

5. Большинство соединений азота с галогенами образуют при гидролизе аммиак. Почему при гидролизе фторида азота образуется азотистая кислота? Напишите уравнения реакций.

6. Напишите уравнения реакций взаимодействия с водой гидразина и гидроксиламина. Какие ионы образуются при этом?

7. При пропускании над катализатором стехиометрической азотоводородной смеси ее объем изменился на 5%. Вычислить выход продукта реакции, полагая, что приближение идеальных газов работает.

8. Чем объяснить, что температура кипения аммиака выше, чем других водородных соединений пниктогенов?

9. Напишите уравнения реакций, используемые для получения оксидов азота. Используя термодинамические данные, рассчитайте, при какой температуре станет возможной реакция образования оксида азота (II).

10. Напишите уравнения реакций, используемые для получения в промышленности азотной кислоты, нитратов, нитритов.

11. Какие вещества "скрываются" под названиями: аммиачная вода, аммофос, нашатырный спирт, нашатырь, селитра, чилийская селитра, царская водка? Какое применение они находят?

12. Предложите способы, позволяющие различить растворы нитрата и нитрита, нитрата и соли аммония, соли аммония и соли гидроксиламина, нитрита и соли аммония.

13. Чем объяснить различную силу азотной и азотистой кислот? различную устойчивость нитрат и нитрит-ионов? Какой из них проявляет более сильные окислительные свойства?

14. Составить уравнения следующих реакций в ионной и молекулярной формах:

1. Zn + NO3- → Zn2+ + NH3
2. ClO3- + NO2- → Cl- + NO3-
3. CuS + NO3- → Cu2+ + S + NO
4. ... +.... +.... = 3Н3РО4 + 5NO
5. …+..... = 2N2 + K2SO4 + 4Н2О

15. При нагревании бесцветного кристаллического вещества А до 400К оно разложилось с образованием только газообразных продуктов. После охлаждения до 273К объем газов уменьшился более чем втрое. Оставшийся газ Б пропустили над раскаленными магниевыми стружками, затем эти стружки обработали водяным паром и получили газ В, объем которого в два раза больше, чем объем газа Б. Газ В поглотили азотной кислотой и получили соединение Г, имеющее тот же качественный состав, что и соединение А, но образующее при разложении другую смесь газов.

а) Определите вещества А - Г;

б) Напишите уравнения упомянутых реакций;

16. Для изучения обратимой реакции окисления оксида азота (II) в 2-х литровый сосуд поместили 0.0400 моль NO, и 0.0600 моль кислорода. В состоянии равновесия концентрация оксида азота (IV) оказалась равной 2.2⋅10-3 моль/л. Рассчитайте константу равновесия этой реакции. Как изменится выход оксида азота (IV) и константа равновесия, если при той же температуре уменьшить объем сосуда? Увеличить температуру?

**ФОСФОР**

**Программа**

Фосфор: простое вещество, строение молекулы, реакционная способность.

Фосфин: устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Кислородсодержащие соединения фосфора. Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты. Фосфористая кислота, таутомерия, производные. Фосфорные кислоты и их соли.

Несмотря на подобие электронного строения атомов и их структурной валентности в молекулах (оба трехвалентны), состав и строение молекул азота и фосфора существенно различается. (Налицо аналогия с парой кислород - сера). Молекула азота состоит, как известно, из двух атомов, соединенных тройной связью. Молекула фосфора четырехатомна, кратность связи равна 1.

Атомы азота, в силу их малого размера, не образуют между собой прочной ординарной связи, энергия ее составляет всего 160,7 кДж/моль: сказывается электростатическое отталкивание ядер и электронных оболочек при малом межъядерном расстоянии. Аналогичная связь между относительно большими атомами фосфора значительно прочнее: 214,6 кДж/моль. Плотность перекрывания орбиталей, по тем же геометрическим соображениям, выше для молекулы азота. Прочная тройная связь здесь (945 кДж/моль) - причина химической инертности молекулярного азота.

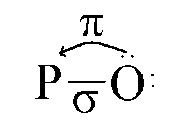
Большая длина связи в молекуле фосфина - причина его меньшей устойчивости, по сравнению с аммиаком. Если учесть еще и меньшую электроотрицательность фосфора (2,1 по шкале Полинга), по сравнению с азотом (3,0 по той же шкале), то станет понятной высокая восстановительная активность фосфина и его производных, солей фосфония: например, фосфин самовоспламеняется на воздухе.

Валентный угол в молекуле фосфина (93,5о) свидетельствует о незначительном участии в Р⎯Н - связывании *3s*-электронов фосфора. Это становится понятным, если принять во внимание большой размер атома фосфора и разницу в энергиях для валентных *s*- и *р*-орбиталей его, по сравнению с атомом азота (валентный угол в молекуле аммиака близок к тетраэдрическому: 107,3о). Поэтому, в отличие от аммиака, фосфин не является сильным льюисовым основанием. В отличие от аммиака, он не обладает сколько-нибудь заметным комплексующим действием, малорастворим в воде (0,3 объема на объем воды при комнатной температуре) его водный раствор не имеет щелочной реакции, а более или менее устойчивые продукты по кислотно-основным реакциям присоединения образует только с очень сильными кислотами:

PH3 + HСlO4 = PH4ClO4

Фосфин сильно уступает аммиаку в температурах плавления и кипения (соответственно –133о и -87,4о у фосфина и -77,75о и -33,35о у аммиака), из-за невысокой электроотрицательности фосфора, по сравнению с азотом, и, как следствие, отсутствия водородных связей (в аммиаке, пусть и не очень прочные, водородные связи есть).

Если связи Р⎯Н уступают по прочности связям N⎯H (энергии связей составляют соответственно 322 и 389 кДж/моль), то связи Р⎯О, напротив, несмотря на большую длину, значительно прочнее связей N⎯O (энергии связей составляют соответственно 380 и 222 кДж/моль). Причина этого заключается в наличии у атома фосфора, в отличие от атома азота, незаполненных валентных *3d*-орбиталей, вследствие чего возможно дополнительное *πp-d* упрочение связи Р⎯О по донорно-акцепторному механизму:



В пользу этого говорит также тот факт, что полярность связи Р⎯О почти вдвое меньше, чем N⎯O, несмотря на то, что разница в электроотрицательностях фосфора и кислорода значительно больше, чем в паре азот - кислород.

Высокое сродство фосфора к кислороду, наряду с общим для большинства *3р*-элементов стремлением к тетраэдрической координации периферических атомов, во многом определяет химию фосфора. Так, анион фосфорноватистой кислоты - гипофосфит - может быть представлен как продукт замещения двух атомов водорода в ионе фосфония на атомы кислорода, что способствует росту устойчивости иона.

Фосфорноватистая кислота одноосновна, что говорит о структурной пятивалентности фосфора.

Стремление к замене атомов водорода на атомы кислорода является причиной высокой восстановительной активности гипофосфит-ионов:

Ni2+ + H2PO2- + 4OH- = Ni + PO43- + H2 + 2H2O

Гипофосфиты получаются диспропорционированием фосфора в щелочи:

4Р + 3ОН- + 3Н2О = 3Н2РО2- + РН3

К окислительно-восстановительным превращениям, в том числе и к диспропорционированию, склонна и фосфорноватистая кислота, что свидетельствует о невысокой устойчивости фосфора (I), как и других промежуточных валентных состояний.

Замена одного атома водорода на атом кислорода в гипофосфите дает фосфит-ион. Это анион фосфористой кислоты. Она может существовать в двух таутомерных формах H2[HPO3] ⇔ P(OH)3, но в водных растворах практически существует только первая. Об этом говорит двухосновность фосфористой кислоты в водном растворе. Производные второй формы получаются только косвенно:

PCl3 + RONa = P(OR)3 + 3NaCl

(R - органический радикал)

Как и фосфорноватистая, фосфористая кислота склонна к диспропорционированию:

4H2[HPO3] = 3H3PO4 + PH3

У соединений фосфора (III) сохраняется и восстановительная активность, хотя и не столь ярко выраженная, как у соединений фосфора (I):

HPO32- + Hg2+ + 3OH- = PO43- + Hg + 2H2O

Наиболее устойчивы соединения фосфора (V). Об этом свидетельствует и тот факт, что в природе фосфор встречается только в виде фосфатов, и практически полное отсутствие у них сколько-нибудь заметной окислительной активности. Залог этого - устойчивая, высокосимметричная, правильная тетраэдрическая структура фосфат-иона, вследствие чего атом фосфора практически недоступен для молекул восстановителей, в отличие, например, от атома азота в плоском нитрат-ионе. Восстановление возможно лишь при очень высоких температурах (около 1500о) в электропечах:

Ca3(PO4)2 + 5C + 3SiO2 = 3CaSiO3 + 5CO + 2P

Так получают в технике фосфор из фосфоритов.

Одно из важнейших соединений фосфора (V) - фосфорный ангидрид. Он получается при сжигании фосфора. Молекула фосфорного ангидрида может быть представлена на основе фосфорного тетраэдра, если по его ребрам и к вершинам добавить атома кислорода. Так что состав фосфорного ангидрида отвечает формуле P4O10 (обычно записывают простейшую формулу – Р2О5). Из структуры хорошо видно, что в ее основе лежит тот же тетраэдр РО4, слегка искаженный из-за того, что один из четырех атомов кислорода связан только с одним атомом фосфора (три других - с двумя).

Самое характерное свойство фосфорного ангидрида - исключительно высокая гигроскопичность. Фосфорный ангидрид - один из самых эффективных осушителей. Его гидратация сводится к расщеплению гетероцепей Р⎯О⎯Р и образованию связей Р⎯ОН. Вначале на холоду образуется циклический тетрамер метафосфорной кислоты:

P4O10 + 2H2O = (HPO3)4

При нагревании гидролитическое расщепление гетероцепей облегчается. Конечным продуктом такой деполиконденсации является ортофосфорная кислота. Процесс легче идет в кислой среде. Дело в том, что деполиконденсация, проходящая с заменой связей фосфор - кислород на связи фосфор - гидроксил, способствует ослаблению кислотной силы продуктов: чем больше количественное преобладание гидроксо-связей над оксо-связями, тем слабее кислота.

Аналитическое определение фосфорных кислот и их солей можно подразделить по нескольким группам процессов:

1. Реакция на белок. Метафосфорная (ее обычно записывают в простейшем виде – НРО3), в отличие от остальных фосфорных кислот, свертывает белок.
2. Осаждение нерастворимых в воде, но растворимых в растворах азотной кислоты и аммиака серебряных солей: желтого ортофосфата, белых метафосфата и пирофосфата.
3. Реакция с молибденовой жидкостью: образование желтого фосфоромолибдата аммония (NH4)3[P(Mo3O10)4]. Реакция годится как для ортофосфорной кислоты, так и для ее водорастворимых солей.
4. Реакция с магнезиальной смесью: образование белого осадка - фосфата магния - аммония. Реакция используется для весового определения фосфата.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 4**

Опыт 1. Химическое никелирование

Приготовить водный раствор, содержащий, в расчете на 1 л, 20 г Ni(CH3COO)2⋅4H2O, 10 г глицина и 30 г гипофосфита натрия. Непосредственно перед никелированием измерьте *рН* раствора. Если *рН*<6, добавьте немного щелочи.

Измерьте размеры железного изделия, подлежащего никелированию. Изделие должно иметь отверстие для подвешивания на нитке в никелирующем растворе. Это изделие зачищают тонкой наждачной бумагой, моют в растворе моющего средства, тщательно ополаскивают дистиллированной водой, сушат и взвешивают. Непосредственно перед никелированием изделие в течение минуты активируют в водном растворе серной кислоты и ополаскивают дистиллированной водой.

Никелирование проводят на водяной бане при 80оС. Прекращение газовыделения свидетельствует о расходовании компонента (или компонентов) никелирующего раствора. По окончании никелирования изделие ополаскивают дистиллированной водой; сушат и взвешивают. По изменению веса никелированного изделия, в сравнении с исходным, определяют толщину нанесенного никелевого покрытия. Плотность покрытия принять равной 8,9 (это плотность компактного никеля; здесь следует все же отметить определенную приближенность такого подхода; к тому же на изделии, кроме никеля, осаждается еще и фосфор, до нескольких процентов). Для придания блеска никелированному изделию его полируют на сукне.

Опыт 2. Фосфорные кислоты и их соли

а) Фосфорный ангидрид осторожно обработайте охлажденной водой. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Полученный раствор профильтруйте. Пробу его нейтрализуйте аммиаком до слабокислой реакции (*рН*=6) и испытайте 0,1н. раствором нитрата серебра. Что наблюдается? Полученный осадок испытайте на растворимость в водных растворах азотной кислоты и аммиака. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Остаток раствора метафосфорной кислоты подкислите азотной кислотой и прокипятите. Полученный раствор нейтрализуйте аммиаком до слабокислой реакции (*рН*=6) и испытайте раствором нитрата серебра. Что наблюдается? Осадок испытайте на растворимость в водных растворах азотной кислоты и аммиака. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

б) Теоретически, на качественном уровне, оцените *рН* (больше или меньше 7) водных растворов гидрофосфата и дигидрофосфата натрия. Оценку проиллюстрируйте протолитическими схемами, подтвердите количественными расчетами и проверьте экспериментально универсальным индикатором.

в) Для проведения аналитической реакции получения фосфоромолибдата аммония приготовьте молибденовую жидкость: 5 г сульфата аммония растворите в 50 мл концентрированной азотной кислоты, а 15 г молибдата аммония - в 50 мл охлажденной дистиллированной воды; молибдатный раствор на холоду небольшими порциями при непрерывном перемешивании влейте в азотнокислый раствор сульфата аммония, после чего полученную жидкость профильтруйте. Этой молибденовой жидкостью испытайте при нагревании ортофосфорную кислоту. Что наблюдается?

г) Ортофосфорную кислоту испытайте раствором магнезиальной смеси (это водный раствор хлорида магния в аммонийном буфере). Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

д) Раствор хлорида кальция обработайте раствором гидрофосфата натрия. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Полученный осадок испытайте на растворимость в уксусной кислоте. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Галогениды фосфора (**ТЯГА!**)

Для синтеза галогенидов фосфора нужен чистый и сухой красный фосфор. Если он долго хранится при открытом доступе воздуха, то происходит его частичное окисление и расплывание продукта окисления. Поэтому такой фосфор следует промыть на фильтре охлажденным 0,1н. раствором едкого натра, затем - несколько раз дистиллированной водой и высушить в течение часа при 70оС в вакуумном сушильном шкафу. После этого храните фосфор в закрытой посуде в эксикаторе.

а) В трехгорлую колбу поместить 10 г красного фосфора, вытеснить воздух сухим углекислым газом и пропустить ток сухого хлора, нагревая колбу на песчаной бане до 300оС. Продукт реакции отгонять через насадку Кляйзена и холодильник Либиха в приемник, снабженный хлоркальциевой трубкой. Хлорирование вести до тех пор, пока в колбе останется не более 1-2 г фосфора. Полученный продукт перегнать над красным фосфором в токе сухого углекислого газа, собирая фракцию 75-77оС, и запаять в ампулу.

б) В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, поместить 10 мл трихлорида фосфора, вытеснить воздух сухим углекислым газом и пропустить ток сухого хлора, нагревая колбу на водяной бане, до тех пор, пока вся жидкость не превратится в твердое вещество. Продукт запаять в ампулу.

в) В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, поместить 4 г красного фосфора. Вытеснить воздух сухим углекислым газом и по каплям из капельной воронки добавлять бром до тех пор, пока в колбе останется не более 1-2 г фосфора. Полученный продукт перегнать над красным фосфором, собирая фракцию 172-174оС, и запаять в ампулу.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Вычислить *рН* 1,96%-ного водного раствора ортофосфорной кислоты (плотность принять равной 1).

2. 2,2 г фосфористого ангидрида обработали литром холодной воды. Вычислить *рН* полученного раствора. Изменением объема при растворении пренебречь.

3. Вычислить растворимость ортофосфата кальция в воде при комнатной температуре. Растворяется ли эта соль в уксусной кислоте?

4. Термодинамическая константа равновесия

PCl5 (г) ⇔ PCl3 (г) + Сl2 (г)

при некоторой температуре составляет 8⋅10-3. Вычислить степень диссоциации пентахлорида фосфора при этой температуре. Давление атмосферное.

5. Закончить уравнения реакций:

P + NaOH (в водном растворе) →

PH4J + HСlO3 →

PCl3 + NaClO3 (в водном растворе) →

6. В образце суперфосфата содержится 20 % Р2О5. Определить, какому процентному содержанию соли Са(Н2РО4)2 отвечает такое содержание оксида фосфора (V).

7. Пользуясь правилом *ПР*, объяснить образование осадка Са3(РО4)2 при взаимодействии растворов СаСl2, Na2HPO4 в присутствии раствора аммиака.

8. Закончите уравнения реакций

a) H3PO4 

b) Na2HPO4 

с) NaH2PO4 + Na2HPO4 

**СУРЬМА, ВИСМУТ**

**Программа**

Трех- и пятивалентные сурьма и висмут в кислородсодержащих (оксо-и гидроксо-формы) соединениях: сравнительные (между собой, а также с другими пниктогенами) устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Особенности гидролиза солей сурьмы и висмута.

Сульфиды сурьмы и висмута. Тиосоли.

В подгруппе пниктогенов впервые очень ярко проявляется вторичная периодичность в изменении устойчивости высшей степени окисления. Общая тенденция к ее снижению, проявляющаяся более или менее ярко и в других подгруппах *р*-элементов, приводит к очень высокой окислительной активности висмута (V):

5BiO3- + 2Mn2+ + 14H+ = 5Bi3+ + 2MnO4- + 7H2O

У соседей по подгруппе - сурьмы и мышьяка - такая активность выражена гораздо слабее, а у фосфора, как известно, практически отсутствует.

Трактовка этих фактов с позиций теории электронного строения атомов обычно базируется на представлении об определенной доле проникновения валентных *s*-электронов у атомов *р*-элементов под близкие по энергии, заполненные *(n-1)d10*- и особенно *(n-2)f14*- электронные экраны. Особенно ярко это проявляется у валентных 6*s*-электронов (инертная 6*s*-электронная пара), проникающих под близкие по энергии заполненные *5d10* - и *4f14* (кайносимметричный!) - электронные экраны.

Кислотно-основные свойства соединений пниктогенов изменяются достаточно типично и закономерно. Соединения сурьмы (III), в отличие от преимущественно кислотного типа соединений мышьяка (III), практически амфотерны. Достаточно устойчивы и анионы (например, [Sb(OH)4]-), и катионы (например, SbO+). Следует обратить внимание на не очень типичные оксо-катионы SbO+. Высокий ионный потенциал Sb3+, как видно, удовлетворяет электрофильность иона лишь частично. Соли, типа SbOCl, в воде малорастворимы. Поэтому гидролиз сурьмы (III) обычно проходит с образованием именно оксо-соединений:

[SbCl4]- + H2O = SbOCl↓ + 2H+ + 3Cl-

(Cледует напомнить, что обычно гидролиз солей металлов, по катиону, проходит обратимо с образованием гидроксо-соединений, как правило - основных солей).

Однако, в общем, оксо-соединения менее характерны для сурьмы (III), чем гидроксо-соединения (у мышьяка (III), как и следовало ожидать, наоборот).

Аналогичные соединения висмута (III) преимущественно основны. Для висмута (III) совершенно нехарактерно анионообразование. Его сульфид, в отличие от сульфида сурьмы (III), - соединение основного типа. Доля амфотерности для висмута (III) проявляется лишь в существовании соединений типа BiOCl.

Соединения пятивалентных сурьмы и висмута, в соответствии с возросшей степенью окисления этих элементов, имеют преимущественно кислотную природу.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 5**

Опыт 1. Из солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) с помощью минимального (почему?) количества раствора щелочи получить осадок и испытать его на растворимость в кислоте и щелочи. Что наблюдается? Проделать тот же опыт с хлоридом висмута (III). Объяснить наблюдаемые различия и написать уравнения реакций в молекулярной и сокращенно-ионной формах.

Опыт 2. В концентрированный раствор хлорида сурьмы (III) добавьте по каплям дистиллированную воду до выпадения осадка. Испытать осадок на растворимость в концентрированной соляной кислоте. Объяснить наблюдаемые явления.

Опыт 3. В растворы антимонита и антимоната натрия попустить ток сероводорода (**ТЯГА!**). Выпадают ли сульфиды? Почему? Проделать то же с подкисленными растворами. Объяснить наблюдаемые явления, пользуясь понятием произведения растворимости. Написать уравнения реакций. Полученные осадки отцентрифугировать, промыть дистиллированной водой и испытать на растворимость в растворе сульфида аммония. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Что происходит при подкислении полученных растворов соляной кислотой? Написать уравнения реакций.

Опыт 4. В раствор соли висмута пропустить ток сероводорода (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и сокращенно-ионной формах. Испытать растворимость полученного осадка в растворе сульфида аммония. Что наблюдается? Образует ли тиосоли висмут? Почему? Проведите сравнение с сурьмой и дайте объяснение. В чем растворяется сульфид висмута? Проверьте это экспериментально и напишите уравнение реакции.

Опыт 5. В азотнокислый раствор соли марганца добавьте немного висмутата натрия, взболтайте и дайте отстояться. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом.

Опыт 6. Испытайте отношение висмутата натрия к раствору серной кислоты и концентрированной соляной кислоте. Что наблюдается? Написать уравнения реакций, пользуясь электронно-ионным методом.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Сравните степень гидролиза хлоридов трехвалентных сурьмы и висмута. Ответ обосновать.

2. Предложите схему разделения соединений трехвалентных сурьмы и висмута в водном растворе.

3. Напишите уравнения следующих реакций:

1. As2O3 + C →
2. Zn3As2 + H2SO4 →
3. SbCl3 + Cl2 →
4. Sb2O3 + HCl →
5. As2O3 + HNO3 + H2O →
6. Sb2O5 + KOH + H2O →
7. As2O5 
8. As2S5 + HNO3 →
9. As2S3 + (NH4)2S →
10. Bi(NO3)3 + H2SO4 →
11. Bi(NO3)3 + H2O →

**УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ**

**Программа**

Простые вещества. Искусственный алмаз. Углеродные гомоцепи.

Оксиды углерода. Угольная кислота и ее соли. Временная жесткость воды.

Кремниевый ангидрид, кремниевые кислоты и их соли. Золи и гели кремниевых кислот. Силикагель. Силикаты и алюмосиликаты. Цеолиты. Керамика. Цемент. Вяжущие вещества. Стекло.

Кремнийорганические вещества. Силоксаны. Силиконы.

Углерод - важнейший элемент, являющийся основой органических соединений. Он расположен в середине второго периода периодической системы и уже не является таким типичным неметаллом, каковыми можно считать галогены, халькогены и пниктогены, хотя бы по той причине, что для него образование ионных соединений совершенно не является характерным.

В соответствии с положением элемента в главной группе IV группы периодической системы, атом углерода имеет 4 валентных электрона (валентная электронная формула *2s22p2*), и данный элемент относится к *р*-электронному семейству.

Уникальность химии углерода обусловлена тем, что только его атом (помимо атома водорода) характеризуется равенством числа валентных электронов и орбиталей.

Исходя из наличия у атома углерода двух неспаренных электронов, можно было бы ожидать от углерода двухвалентного состояния в химических соединениях. Однако этого не наблюдается. Даже в молекуле оксида углерода этот элемент структурно трехвалентен. Дело в том, что переход атома углерода в возбужденное состояние (*2s22p2* → *2s12p3*; энергозатраты составляют около 401 кДж/моль) энергетически вполне окупается образованием дополнительно еще двух связей по обменному механизму, энергия каждой из которых, во всяком случае, превышает 300 кДж/моль. Так что в химических соединениях углерод почти всегда четырехвалентен.

Если, помимо электронного строения атома углерода, учесть еще и довольно среднюю относительную электроотрицательность этого элемента (2,6 по шкале Полинга), то становится понятной исключительная способность углерода (наряду с водородом) к образованию ковалентных связей (в ионном состоянии в химических соединениях углерод практически не встречается). В основе всех органических молекул лежат именно ковалентные связи С⎯С и С⎯Н.

Валентное электронное состояние *2s12p3* атома углерода, предусматривающее образование химических соединений углерода (IV), определяет невозможность участия этого элеэлемента в донорно-акцепторных взаимодействиях. Поэтому ни одна из четырех химических связей, образуемых атомом углерода, не имеет предпочтения перед остальными за счет дополнительного координационного упрочения по π-типу, что предопределяет особую устойчивость молекулярной частицы в целом.

Уникальные валентные и энергетические (С⎯С связи характеризуются самой высокой энергией - 348 кДж/моль - среди таких же связей, образованных атомами других элементов) возможности образования углеродных гомоцепей дают неограниченные возможности для образования углеродных скелетов органических молекул (цепных, разветвленных, циклических).

Образование же молекул С2 (сравнить с N2) энергетически гораздо менее выгодно, чем образование молекул, содержащих четырехвалентный углерод (см. выше).

Атомы углерода могут образовывать и устойчивые кратные связи. При этом следует отметить, что имеющее здесь место *πр-р*- связывание значительно прочнее, чем *πр-d*.

Ковалентный характер связей в молекулах органических соединений, отсутствие у атомов углерода в этих молекулах свободных электронов и орбиталей (невозможность донорно-акцепторных взаимодействий, см. выше) и, как следствие, устойчивость органических молекул, определяют молекулярную физическую структуру органических соединений, их хорошую взаимную растворимость, богатые возможности органического синтеза: возможность воздействия на определенные связи в молекулах без разрушения молекул в целом.

К причинам многообразия органического мира следует отнести еще и возможности различных типов гибридизации валентных орбиталей атома углерода, образования сопряженных связей и некоторые другие.

Кремний обладает большими валентными возможностями (9 валентных орбиталей при четырех же валентных электронах), чем углерод. Поэтому при той же (и даже большей) склонности к тетраэдрической координации кремний может проявлять более высокую структурную валентность, чем углерод. Например, в гексафторосиликат-ионе кремний структурно шестивалентен.

Определяющим для химии углерода и кремния является сравнение связей С⎯Н и Si⎯H, с одной стороны, и С⎯О и Si⎯О - с другой:

Связь Е, кДж /моль

С⎯Н 414

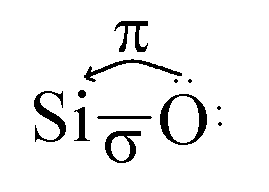
Si⎯H 320

С⎯О 359

Si⎯O 445

Связь Si⎯H значительно уступает в прочности связи С⎯Н, по той причине, что атомный радиус кремния гораздо больше атомного радиуса углерода.

Связь же Si⎯O примерно в той же мере превосходит в прочности связь С⎯О, несмотря на указанное различие в атомных радиусах. Дело в том, что связь



имеет дополнительное *πp-d*- упрочение, в отличие от связи С-О, н могущей иметь такового из-за отсутствия вакантных валентных орбиталей у четырехвалентного углерода. Поэтому достаточно высокую устойчивость среди наиболее важных соединений кремния имеют лишь те, которые содержат связи Si⎯O. В этой же связи кремневодороды (силаны) на воздухе самовоспламеняются уже при комнатной температуре:

SiH4 + 2O2 = SiO2 + 2H2O

Степень окисления +2 у углерода встречается довольно редко (СО, НСООН и некоторые другие).

Оксид углерода (II), вообще говоря, - несолеобразующий оксид. Хотя основной лабораторный способ получения оксида углерода (II) - разложение муравьиной кислоты отнимающей воду концентрированной серной кислотой:

НСООН = СО + Н2О

(Попутно следует отметить большую устойчивость муравьиной кислоты, по сравнению с угольной, в которой связь С⎯Н заменена на С⎯ОН; сравнить прочность связей С⎯Н и С⎯О, см. выше). К тому же возможно присоединение оксида углерода к щелочи (реакция идет при высоких температуре и давлении):

СО + NaOH = HCOONa

Стремление углерода к переходу в наиболее устойчивое четырехвалентное состояние обуславливает высокую восстановительную активность оксида углерода. Например, оксид углерода легко восстанавливает палладий из водного раствора его соли уже при комнатной температуре:

PdCl2 + CO + H2O = Pd + CO2 + 2HCl

Менее выражена восстановительная активность у муравьиной кислоты (напишите реакцию серебряного зеркала с ее участием).

Окись углерода обладает хорошими комплексующими свойствами. Важную группу химических соединений составляют карбонилы переходных металлов. Их образование и разрушение (при высокой температуре) лежит в основе получения высокочистых металлов:

Ni + 4CO → Ni(CO)4

Комплексующая активность оксида углерода (II) предопределяет ее высокую токсичность, хотя и не кумулятивную. Обладая значительно более выраженной комплексующей способностью, по сравнению с кислородом, оксид углерода (II) (даже в небольших концентрациях) блокирует активные центры гемоглобина, ответственные за перенос кислорода к тканям, и может вызвать тяжелое поражение (угар) и даже смерть. ПДК = 0,03 мг /л.

Наиболее важна в неорганической химии углерода степень окисления +4. Ей отвечают угольный ангидрид, угольная кислота и ее соли.

Угольный ангидрид СО2 (углекислый газ) умеренно растворим в воде (примерно в отношении 1:1 по объему), однако большая его часть химически не связана с водой. Поэтому константы диссоциации угольной кислоты (обратимо образующейся при гидратации углекислого газа), приводимые в термодинамических таблицах, фактически занижены на несколько порядков (примерно на 3), и их можно считать кажущимися.

Угольная кислота неустойчива. При попытке получения она разлагается на углекислый газ и воду:

CaCO3 + 2HCl = CaCl2 + H2O + CO2

Угольная кислота, как кислота двухосновная, образует два ряда солей: карбонаты и гидрокарбонаты (или бикарбонаты). Бикарбонаты легко разлагаются при нагревании:

2NaHCO3 = Na2CO3 + H2O + CO2

Бикарбонаты кальция и магния, присутствующие в заметных концентрациях в природных водах, обуславливают так называемую временную жесткость воды, которая может быть устранена простым кипячением:

Ca(HCO3)2 = CaCO3 + H2O + CO2

Различие в свойствах галогенидов углерода и кремния ярко проявляется в их отношении к воде. Например, тетрахлорид углерода водой не разлагается, несмотря на более ярко выраженные основные свойства воды, по сравнению с Cl-: атом углерода в молекуле тетрахлорида не имеет вакантных орбиталей для координационного льюисова взаимодействия с молекулами воды. Тетрахлорид же кремния, вследствие наличия таковых орбиталей у центрального атома, гидролизуется чрезвычайно легко:

SiCl4 + H2O → mSiO2⋅nH2O + HCl

Продуктом такого гидролиза является кремниевая кислота неопределенного химического состава, которую обычно представляют брутто-составом в мета-форме (SiO2: H2O = 1:1) - H2SiO3.

Основой структуры кремниевого ангидрида, кремниевых кислот и их производных, как и иных оксосоединений неметаллических *р*-элементов III периода, является четырехвалентный кремнекислородный тетраэдр. Столь высокая валентность его и исключительное сродство кремния к кислороду, по сравнению с другими неметаллическими *р*-элементами III периода (энергетическое различие между валентными *3s*- и *3р*- валентными орбиталями атома кремния сравнительно невелико, и склонность этих орбиталей к *sр3*-гибридизации, обеспечивающей очень устойчивую тетраэдрическую структуру, выражена достаточно ярко), обеспечивают уникальную стабильность полимерных кремнекислородных гетероцепей (⎯Si⎯O⎯Si⎯; такие связи называются силоксановыми), благодаря усилению дополнительного *πp-d*-связывания в гетероцепи, разнообразие высокомолекулярных оксоструктур (соединение кремнекислородных тетраэдров возможно как по вершинам, так и по ребрам и граням) и практически полное отсутствие сколько-нибудь заметной окислительной активности. В полисиликатах возможна частичная замена кремнекислородных тетраэдров на близкие по природе алюмокислородные. Так что не удивительно, что практически вся литосфера Земли имеет алюмосиликатную природу. Массу земной коры на 84,58 % составляют три сравнительно легких элемента: кислород, кремний и алюминий (их кларки равны соответственно 49,13%, 26% и 9,45%). Среди алюмосиликатов большое техническое значение имеют цеолиты, отличающиеся большой устойчивостью, как и другие алюмосиликаты, и упорядоченной структурой пустот-полостей, размеры которых позволяют селективно адсорбировать некоторые не крупные молекулы. Прекрасным адсорбентом является силикагель, получаемый при обезвоживании кремнекислых гелей. Хорошие адсорбционные свойства силикагеля обеспечиваются его высокоразвитой поверхностью, обычно превышающей многие десятки м2/г.

Основа промышленности стройматериалов - цемент. Его химический состав обычно отвечает силикатам и алюминатам кальция в орто-формах (3СаО⋅SiO2, 2CaO⋅SiO2, 3CaO⋅Al2O3, 12CaO⋅7Al2O3 и т.д.).

В соответствии со слабо выраженной неметалличностью кремния, кремниевые кислоты значительно слабее фосфорных и даже угольной. В водном растворе силикаты (конторский клей - это водный раствор силиката натрия) практически нацело гидролизованы (сравните с гидролизом фосфатов и карбонатов). Характер их гидролиза, в силу вышеописанной природы силикатов, связан не с протолическим присоединение протонов, а с присоединительным образованием полимерных структур. Так, продуктами гидролиза силиката обычно принимают диметасиликат или более высокомолекулярные ионы:

2SiO32- + H2O = Si2O52- + 2OH-

3SiO32- + 2H2O = Si3O72- + 4OH-

и так далее.

Среди кремнийорганических веществ наибольшее значение имеют также полимеры. Таковы силиконы, или полиорганосилоксаны



где R - алкильный радикал. Здесь хорошо сочетаются исключительно устойчивые связи С⎯Н и Si⎯O.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 6**

Опыт 1. Активированный уголь.

В стакан поместить несколько кусочков древесного угля и залить водой. Нагревать до тех пор, пока уголь не утонет. Уголь высушить на фильтровальной бумаге и поместить в железный или керамический тигель. Закрыть крышкой и прокалить в течение нескольких минут при 500оС. Охладить в эксикаторе, поместить уголь в пробирку, залить слабым раствором чернил, лакмуса или фуксина и взболтать. Что наблюдается?

Опыт 2. Оксид углерода (II). (**ТЯГА!**)

Оксид углерода получить нагреванием в пробирке с газоотводной трубкой муравьиной или щавелевой кислоты с концентрированной серной кислотой и пропустить через аммиачный раствор нитрата серебра, светло-розовый сернокислый раствор перманганата калия (добавить каплю раствора нитрата серебра - катализатор) и светло-оранжевый сернокислый раствор дихромата калия (добавить каплю раствора нитрата ртути (II) - катализатор). Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Углекислый газ, угольная кислота и ее соли

а) Универсальным индикатором измерьте *рН* дистиллированной воды. Дать объяснение наблюдаемому.

б) Из аппарата Киппа очищенным и осушенным углекислым газом (как провести очистку и сушку?) наполнить три большие банки (как убедиться, что банки наполнены?). На слабое пламя горелки вылить содержимое одной из них. Что наблюдается? Во вторую банку щипцами внести ленту горящего магния. В третью - ложечку с горящим красным фосфором (**ТЯГА!**). Поддерживает ли углекислый газ горение магния и фосфора? Написать уравнения реакций.

в) В 0,1н. раствор щелочи добавить каплю раствора фенолфталеина и пропустить ток чистого углекислого газа из аппарата Киппа до исчезновения окраски. Раствор прокипятить. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

г) Теоретически оценить (на уровне - больше или меньше 7) *рН* водного раствора питьевой соды. Проверьте оценку экспериментально.

д) Растворы хлоридов магния и алюминия обработать раствором соды. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

е) Составьте проиллюстрированную уравнениями реакций методику химической очистки водного раствора карбоната натрия от примесей гидрокарбоната, сульфита и сульфата.

Опыт 4. Кремний.

Тщательно смешайте равные навески порошков магния и кремнезема и нагрейте в пробирке до начала реакции. Реакционную массу охладите и обработайте избытком соляной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Остаток отфильтруйте, промойте дистиллированной водой и высушите. Взвесьте и определите выход кремния по кремнезему. Часть полученного кремния испытайте на растворимость в кислотах и щелочах (Что наблюдается? Напишите уравнение реакции), а остальное сдайте в бюксе преподавателю.

Опыт 5. Кремниевый ангидрид, кремниевые кислоты и их соли.

а) Конторский клей десятикратно разбавьте дистиллированной водой и оттитруйте 0,1н. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Определите нормальность и молярность конторского клея.

б) В пробирку поместить несколько капель раствора конторского клея, прилить равный объем 2н. соляной кислоты и взболтать. Что наблюдается? Полученный осадок испытать на растворимость в концентрированных растворах щелочи и соляной кислоты. Объяснить наблюдаемые явления.

в) Смешать водные растворы конторского клея и хлорида аммония в объемном отношении 1:3. Объяснить наблюдаемые явления.

г) В водный раствор конторского клея пропустить из аппарата Киппа ток очищенного углекислого газа. Объяснить наблюдаемое явление.

д) В пробирку поместите 5 мл концентрированной соляной кислоты, добавьте 1 мл водного раствора конторского клея и взболтайте. Выпадает ли осадок? Проходит ли раствор через фильтр? Нагрейте раствор. Что наблюдается? Как называется этот процесс? Объясните наблюдаемые явления.

е) Измерьте *рН* равномолярных водных растворов карбоната и силиката натрия. Напишите уравнения реакций гидролиза этих солей в молекулярной и сокращенно-ионной формах. Сравните силу угольной и кремниевой кислот.

ж) Сильно нагрейте конец стеклянной трубки и быстро опустите его в воду. Осколки тщательно разотрите в ступке (**ОСТОРОЖНО!**), смочите дистиллированной водой и добавьте каплю раствора фенолфталеина. Объясните появление малиновой окраски.

з) Разбавленным водным раствором конторского клея наполнить стаканчик и опустить в него по одному крупному кристаллику солей железа, кобальта, никеля и меди. Объяснить наблюдаемое явление.

и) Приготовьте гидрогель кремниевой кислоты п пропусканием очищенного углекислого газа в водный раствор конторского клея до прекращения гелеобразования. Полученный гидрогель отфильтровать, промыть дистиллированной водой и высушить в вакуумном сушильном шкафу при 150оС в течение часа. Высушенный препарат охладить в эксикаторе и растереть в ступке. Часть препарата обработайте слабым (светло-синим) аммиачным раствором сульфата меди. Объясните наблюдаемое явление. Как провести десорбцию меди? Оставшийся препарат в бюксе сдать преподавателю.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Сравните силу азотной, угольной и кремниевой кислот, а также степень и характер гидролиза их солей.

2. Сравните окислительно-восстановительные свойства углерода и кремния и проиллюстрируйте уравнениями реакций.

3. Обсудите термодинамику (энтальпию и энтропию) получения молекулярного углерода (С2), кристаллизации кварцевого стекла, а также синтеза сероуглерода из простых веществ и предскажите (на качественном уровне) температурные условия для этих процессов.

4. Как разделить смесь окиси и двуокиси углерода и выделить каждый газ в чистом виде? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

5. В трех газгольдерах находятся три разных газа: угарный, углекислый и сернистый. Предложите схему их идентификации и проиллюстрируйте уравнениями реакций.

6. Вычислите энтальпию диссоциации оксида углерода (II). Энтальпия ее образования составляет -110,54 кДж/моль, энтальпия сублимации графита 695 кДж/моль, энтальпия диссоциации кислорода 494 кДж/моль.

7. Предложите схему очистки углекислого газа от примесей водяного пара, сероводорода и оксида углерода. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

8. Какова причина таутомерии синильной кислоты?

9. Имеется водный раствор синильной кислоты с *рН*=5. Определите *рН* раствора после его разбавления вдвое.

10. Вычислите *рН* 0,1 М водного раствора соды и 0,65%-ного водного раствора цианистого калия.

11. В четырех колбах находятся газы: CO, CH4, CO2 и N2. Как определить, какой газ находится в каждой колбе?

12. Какая соль сильнее гидролизуется при одинаковых условиях – гидрокарбонат или карбонат натрия? Почему?

13.Как получить из кварцевого песка: 1) кремний, 2) тетрафторид кремния, 3) силикат натрия?

14. 1,5 г мрамора при действии на него соляной кислотой выделили при 17оС и 100 кПа 210 мл оксида углерода (IV). Вычислить процентное содержание СаСО3 в мраморе.

15. Какой объем ацетилена при нормальных условиях можно получить из карбида кальция, на образование которого пошло 5,6 г оксида кальция.

16. При пропускании 2 м3 воздуха через раствор Са(ОН)2 образовалось 3 г СаСО3. Каково содержание СО2 в воздухе (г/л)?

17. Сколько надо взять поташа с содержанием 80% К2СО3, мела с содержанием 90% СаСО3 и песка с содержанием 95% SiO2 для получения 300 кг богемского стекла состава К2О⋅СаО⋅6SiO2?

18. Напишите уравнения следующих реакций

Cr(NO3)3 + Na2CO3 (в водном растворе) →

Si + NaOH (в водном растворе) →

SiO2 + HF (избыток, в водном растворе) →

CS2 + NaOH →

CS2 + O2 (сжигание) →

CS2 + Na2S →

Na2CS3 + H2SO4 →

KCN + CO2 (в водном растворе) →

HCOONa + KМnO4 (в водном растворе) →

Be2C + H2O →

CaC2 + H2O →

**ОЛОВО, СВИНЕЦ**

**Программа**

Олово и свинец: простые вещества, химическая активность, электронное строение.

Сравнение соединений олова (II) и свинца (II), олова (IV) и свинца (IV).

В химии олова и свинца, как и в химии сурьмы и висмута, главный интерес представляет сравнение их в основных валентных состояниях.

Для олова двухвалентное состояние не характерно, и его соединения являются сильными восстановителями:

3[Sn(OH)4]2- + 2Bi3+ + 6OH- = 3[Sn(OH)6]2- + 2Bi

У двухвалентного же свинца (как и у трехвалентного висмута) сколько-нибудь заметная восстановительная активность отсутствует. Очевидно, что и здесь это определяется инертностью валентной 6*s*-электронной пары. Поэтому соединения свинца (IV) (как и висмута (V)) - сильные окислители:

5PbO2 + 2Mn2+ + 4H+ = 5Pb2+ + 2MnO4- + 2H2O

Четырехвалентное олово соответственно окислительной активностью не обладает.

С кислотно-основных позиций, соединения двухвалентных олова и свинца - амфотерны, с преобладанием (особенно у соединений свинца как более металлического элемента) основных свойств:

M(OH)2 + 2H+ = M2+ +2H2O

M(OH)2 + 2OH- = [M(OH)4]2-

Преобладание основных свойств проявляется, в частности, в практически основном характере сульфидов двухвалентных олова и свинца. Даже SnS не растворяется в водном растворе сульфида аммония.

Соответственно, соли двухвалентных олова и свинца в водном растворе сильно гидролизованы. Соли олова (II) гидролизованы настолько сильно, что приготовить их растворы в чистой воде практически невозможно:

SnCl2 + H2O = SnOHCl + HCl

Cоединения же четырехвалентного олова, в соответствии с возросшей степенью окисления олова, обладают практически кислотными свойствами, лишь с незначительной долей амфотерности. В водном растворе олово (IV) существует только в анионной форме. Оловянная кислота *m*SnO2⋅*n*H2O, как и кремниевая, - соединение переменного состава. В химических реакциях ее обычно условно записывают в одной из двух форм: орто-форме H4SnO4 (α-оловянная кислота) и мета-форме H2SnO3 (β-оловянная кислота). Обе формы, разумеется, в воде практически не растворимы, однако α-форма представляет собой свежеосажденный, рыхлый гидрогель с преобладанием оловых связей, с относительно невысокой степенью поликонденсации, с большой склонностью к пептизации и относительно высокой реакционноспособностью. Мета-форма же (она получается при старении орто-формы, особенно ускоряющимся при нагревании и сопровождающимся поликонденсацией с заменой оловых мостиков на оксоловые) пептизируется значительно труднее. Орто-форму можно получить нейтрализацией кислых или щелочных растворов комплексов четырехвалентного олова:

[SnCl6]2- + 4OH- = H4SnO4 + 6Cl-

[Sn(OH)6]2- +2H+ = H4SnO4 + 2H2O

Мета-форма обычно получается при повышенных температурах, например, при окислении олова горячей концентрированной азотной кислотой:

Sn + 4HNO3 = H2SnO3 + 4NO2 + H2O

Гидролиз анионных комплексов олова (IV) протекает в меньшей степени, чем таковых для олова (II).

[Sn(OH)6]2- + H2O ⇔ [Sn(OH)5(H2O)]- + OH-

Соли же олова (IV) по гидролизуемости практически не уступают аналогичным соединениям германия и кремния. Так, хлорид олова (IV) дымит на воздухе:

SnCl4 + H2O → *m*SnO2⋅*n*H2O + HCl

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 7**

Опыт 1. Олово и свинец.

**Внимание! Соединения свинца ядовиты! После работы мойте руки с мылом!**

Испытать действие на олово и свинец разбавленных и концентрированных растворов щелочи, соляной, серной и азотной кислот на холоду и при нагревании (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 2. Соединения олова (II).

а) Несколько кристаллов хлорида олова (II) обработать несколькими каплями дистиллированной воды. Что наблюдается? Добавить равный объем воды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Как устранить возможность образования осадка?

б) Из солянокислого раствора хлорида олова (II) минимальным (почему?) количеством щелочи осадить и испытать его на растворимость в кислотах и щелочах. Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и сокращенно-ионной формах.

в) В солянокислый раствор хлорида олова (II) пропустить ток сероводорода (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Написать уравнения реакции в молекулярной и сокращенно-ионной формах. Полученный осадок испытать на растворимость в водном растворе сульфида аммония. Что наблюдается? Заменить сульфид аммония дисульфидом (избыток). Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Как доказать, что получилось в реакции? Проделать соответствующий опыт и написать уравнение реакции.

г) В щелочной раствор станнита (как он получается?) добавьте каплю раствора нитрата висмута. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом.

д) К раствору хлорида железа (III) добавьте каплю солянокислого раствора хлорида олова (II). Как доказать, в какое валентное состояние переходит железо в этой реакции? Проделать соответствующий опыт. Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Соединения свинца (II).

а) Из раствора соли свинца минимальным (почему?) количеством щелочи осадить гидроксид и испытать его на растворимость в кислотах и щелочах. Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и сокращенно-ионной формах.

б) В раствор соли свинца пропустить ток сероводорода (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и сокращенно-ионной формах. Полученный осадок испытать на растворимость в растворах сульфида и дисульфида аммония. Что наблюдается? Сравнить с сульфидом олова (II). В чем растворяется сульфид свинца? Проделать соответствующий опыт и написать уравнение реакции.

в) Раствор соли свинца обработать трехкратным объемом раствора хлорида натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Содержимое пробирки нагреть. Что наблюдается? Пробирку охладить в снегу. Объяснить наблюдаемые явления. Осадок отцентрифугировать и центрифугат обработать концентрированным раствором сульфата натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Осадок испытать на растворимость в концентрированной серной кислоте, а в центрифугат пропустить ток сероводорода (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Объясните наблюдаемые явления, пользуясь значениями произведения растворимости хлорида, сульфата и сульфида свинца.

г) В раствор соли свинца добавьте несколько капель раствора йодида калия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Содержимое пробирки нагреть. Что наблюдается? Пробирку охладить в снегу. Объяснить наблюдаемые явления.

д) Раствор соли свинца обработать раствором хромата натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. В чем растворяется полученный осадок? Проделать соответствующий опыт и написать уравнение реакции в молекулярной и сокращенно-ионной формах.

Опыт 4. Соединения олова (IV).

а) Открыть сосуд с хлоридом олова (IV). Объясните наблюдаемое явление.

б) Хлорид олова (IV) в четырех пробирках обработайте избытком раствора аммиака. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Осадок в первых двух пробирках испытайте на растворимость в соляной кислоте и щелочи. Объясните наблюдаемые явления. Содержимое двух оставшихся пробирок нагреть до кипения и тоже испытать осадок на растворимость в соляной кислоте и щелочи. Сравните результаты и дайте им объяснение.

в) Хлорид олова (IV) обработайте избытком сероводородной воды (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Полученный осадок испытайте на растворимость в водном растворе сульфида аммония. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Сравнить с сульфидом олова (II). Полученный раствор обработайте соляной кислотой. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 5. Оксид свинца (IV).

а) В азотнокислый раствор соли марганца добавьте немного оксида свинца (IV). Прокипятите и дайте отстояться. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом.

б) Свинцовый сурик обработайте при нагревании азотной кислотой. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Как идентифицировать продукты реакции? Проделать соответствующие опыты и написать уравнения реакций.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Предложите методику получения оксида олова (II) из олова, проиллюстрируйте уравнениями реакций, укажите условия их проведения.

2. Как химическим путем отличить PbO2 от BaO2? Ответ проиллюстрируйте уравнением реакции.

3. Вычислите *рН* насыщенных водных растворов гидроксидов олова (II) и свинца.

4. Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите, могут ли в растворе совместно присутствовать ионы Pb2+ и Fe3+.

5. На восстановление дихромата калия в 20 мл его подкисленного серной кислотой 0,2н. раствора израсходовано 40 мл раствора хлорида олова (II). Вычислить молярности обоих растворов.

6. Напишите уравнения следующих реакций

Pb(CH3COO)2 + Cl2 + NaOH (в водном растворе) →

Pb(CH3COO)2 + H2O2 + NaOH (в водном растворе) →

Pb3O4 + CaOCl2 (в водном растворе) →

Na2[Pb(OH)4] + CO2 (в водном растворе) →

Na2[Sn(OH)6] + CO2 (в водном растворе) →

Na2SnS3 + CO2 (в водном растворе) →

PbO2 + H2SO4 (в водном растворе) →

PbO2 + SO2 →

SnCl2 + Cl2 + NaOH →

SnCl2 + NaBiO3 + HCl (в водном растворе) →

**БОР, АЛЮМИНИЙ**

**Программа**

Бор. Координационные числа. Соединения с водородом, галогенами и кислородом, устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Борный ангидрид, борные кислоты и их производные, сравнение с аналогичными соединениями кремния, химический анализ. Бура: состав, строение, гидролиз.

Алюминий. Оксид алюминия и его роль. Кислотно-основные свойства соединений алюминия. Гидролиз солей. Полиядерные комплексы. Гелеобразование, сравнение с соединениями кремния. Алюмосиликаты.

Бор и алюминий располагаются в главной подгруппе III группы Периодической системы. На внешнем валентном электронном уровне находятся 3 электрона: *ns2np1*. При переходе от бора к алюминию увеличивается атомный радиус и понижаются потенциалы ионизации, и вследствие этого, понижается электроотрицательность. Так, бор является типичным неметаллом, тогда как алюминий - металл. Характерная степень окисления этих элементов +3; отрицательная степень окисления у бора встречается редко, у алюминия - еще реже. Соответственно, для алюминия, в отличие от бора, характерны не только анионные, но и катионные комплексы. В зависимости от числа образуемых *σ*-связей координационное число бора (III) равно 3 или 4, что соответствует *sp2-* и *sp3*-гибридизации его валентных орбиталей. Для Al характерны координационные числа 4 и 6, и, соответственно, *sp3-* и *sp3d2*- гибридизация (за счет вакантных *3d*-орбиталей).

Бор находится в левом углу треугольника неметаллов, по своим свойствам напоминает Si (диагональное сходство). Малый атомный радиус, отсутствие несвязывающих электронов, значительная электроотрицательность обуславливают возможность образования бором прочных ковалентных связей. Кристаллический бор - тугоплавкое вещество с твердостью, близкой к алмазной. Карбид, нитрид бора, многие бориды переходных металлов обладают высокой термической, химической и механической стойкостью. Бор химически достаточно инертен, и в химическое взаимодействие вступает, как правило, только при повышенных температурах. Выше 400-700оС окисляется кислородом, серой, хлором. При сильном нагревании восстанавливает такие устойчивые оксиды, как P2O5, SiO2 и др. Это объясняется высоким значением энтальпии и изобарного потенциала образования B2O3 (ΔHо298=-1461 кДж/моль, ΔGо298 = -1178 кДж/моль).

Из кислот на бор действуют только горячие концентрированные азотная и серная кислоты, а также царская водка. При этом бор окисляется до H3BO3. Щелочи действуют только в присутствии активных окислителей. В свободном состоянии бор обычно получают металлотермическим восстановлением его соединений:

B2O3 + 3Mg → 3MgO + 2B

KBF4 + 3Na → KF + 3NaF + B

При этом получают аморфный бор, который перекристаллизовывают в расплавах металлов.

Чистый бор получают электролизом расплавов фтороборатов, либо термическим разложением галогенидов бора. Из соединений бора наибольшее значение имеют гидриды, оксид, нитриды, галогениды, борная кислота, и ее производные. Гидриды бора (бораны) обычно получают действием минеральных кислот на некоторые химически активные бориды:

6MgB2 + 12HCl → H2 + B4H10 + 6MgCl2 + 8B

Простейший боран ВН3 в обычных условиях не образуется, так как он координационно ненасыщен, и поэтому, простейшим бораном является димер B2H6. В свободном состоянии выделены бораны стехиометрических рядов BnHn+6. С увеличением молекулярной массы увеличиваются температуры плавления и кипения, а также теплота образования. Координационное насыщение в диборане B2H6 достигается за счет образования трехцентровых мостиковых связей:

H

/ \

H2B BH2

\ /

H

В молекулах более сложных боранов также имеются связи В⎯В. Борогидриды химически активны, разлагаются водой, спиртами, щелочами с выделением водорода и являются активными восстановителями. Гидридобораты щелочных и щелочноземельных металлов (например, Na[BH4]), являются преимущественно ионными (солеобразующими) соединениями, устойчивыми при обычных условиях. Ковалентные гидридобораты (типа Al[BH4]3 или Be[BH4]2) по свойствам подобны борогидридам: летучи, легкоплавки, реакционноспособны (активные восстановители).

Оксид бора B2O3 может существовать как в кристаллическом, так и аморфном (стеклообразном) состоянии. Обычно его получают прокаливанием (дегидратацией) ортоборной кислоты H3BO3, при этом получают стеклообразный оксид B2O3. Растворим в воде и щелочах (соединение кислотного характера). При cплавлении с оксидами образуются оксобораты, состав которых зависит от мольного соотношения исходных оксидов:

CaO + B2O3 → Ca(BO2)2

Na2O + 3B2O3 → 2Na2B6O10

Дегидратация идет через стадии образования метаборной, и далее, полиборных кислот:



Процесс дегидратации обратим, поэтому при действии на растворы солей полиборных кислот сильных минеральных кислот обычно выделяется ортоборная кислота H3BO3. При нейтрализации H3BO3 (т.е. при выделении воды) вновь образуются полимерные мостиковые связи B⎯O⎯B и образуются полибораты.

Соли полиборных кислот при сплавлении с оксидами и солями некоторых металлов образуют двойные полиморфные оксобораты - стекла, часто окрашенные в характерные цвета, что используется для качественного химического анализа:

Na2B4O7 + CoO → 2NaBO2⋅Co(BO2)2.

Ортоборная кислота - белое вещество, сравнительно мало растворимое в воде (с повышением температуры растворимость увеличивается). H3BO3 - очень слабая одноосновная (К1=5,8⋅10-10) кислота. В отличие от обычных кислот, ее кислотные свойства обязаны не депротонизации, а присоединению ОН--ионов:

B(OH)3 + HOH ⇔ B(OH)4- + H+.

При взаимодействии ортоборной кислоты со спиртами (реакция этерификации) образуются борно-алкоголятные эфиры

H3BO3 + C2H5OH → B(C2H5O)3 + 3H2O

С галогенами бор образует тригалогениды BHal3. Это молекулярные вещества, в которых бор имеет координационное число 3. *sp2*-Гибридное состояние атома бора стабилизируется за счет образования делокализованной *πр⎯πр* связи атома бора с атомами галогенов по донорно-акцепторному механизму:

Cl

|

B

/ \

Cl Cl

В результате возникает частичная двоесвязанность, и частично компенсируется координационная ненасыщенность бора. Тригалогениды бора являются электронодефицитными соединениями и склонны к реакциям присоединения с веществами - донорами электронной пары:

BF3 + NH3 = F3B←NH3

Особое значение для техники имеют соединения бора с азотом, аналогичные некоторым углеродным соединениям. Например, «белый графит» и боразон, по структуре аналогичны графиту и алмазу, боразол - аналог бензола. Известны и другие аналоги предельных и непредельных углеводородов: боразан, боразен и т.д.

На свойства и состав соединений алюминия среди прочих факторов сказывается участие в образовании связей вакантных *3d*-орбиталей. Так, алюмогидриды - это неорганический полимер неопределенного состава (AlH3)n. Гидридоалюминаты менее устойчивы, чем аналогичные гидридобораты, и являются сильными восстановителями. Большая прочность связи Al⎯O⎯Al, в образовании которой участвуют также *3d*-орбитали атомов алюминия и неподеленные электронные пары на *2р*-орбиталях атомов кислорода (*πp−πd* - связывание), обуславливает и большую термическую, химическую и механическую стойкость оксида Al2O3 по сравнению с B2O3. Алюминий имеет большое сродство к кислороду (ΔHo298 = -1650 кДж/моль), и восстанавливает многие металлы из их оксидов. Это используется в технике (алюмотермия). Кристаллические модификации Al2O3 разрушаются щелочами при длительном нагревании.

Гидроксид алюминия Al(OH)3 также полимерное соединение. Получаемый по обменной реакции

Al3+ + 3OH- ⇔ Al(OH)3↓

студенистый осадок имеет состав и структуру, существенно зависящую от условий получения и хранения. Одновременно с образованием гидроксида происходит дегидратационная полимеризация, и выпадение, в конечном итоге, осадка переменного состава Al2O3⋅*n*H2O.

Соединения алюминия носят амфотерный характер. Так, свежеосажденный гидроксид алюминия легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах. В зависимости от среды образуются либо катионные, либо анионные комплексы. Из кислых растворов можно выделить кристаллогидраты соответствующих солей (например, AlCl3⋅6H2O, и др.).

Соли алюминия в водных растворах легко гидролизуются, причем алюминий может находиться как катионном, так и в анионном комплексе:

[Al(OH2)6]3+ + H2O ⇔ [Al(OH2)5OH]2+ + H3O+ ⇔ ... ⇔ Al(OH)3

[Al(OH)6]3- + H2O ⇔ [Al(OH)5(OH2)]2- + OH- ⇔ ... ⇔ Al(OH)3

Равновесие легко сместить нейтрализацией одного из продуктов гидролиза (Н3O+ или ОН-).

Строение и свойства галогенидов алюминия также сильно отличается от строения и свойств галогенидов бора. Так, фторид алюминия - кристаллическое вещество с прочной плотноупакованной кристаллической решеткой, химически достаточно инертное. Хлорид алюминия - кристаллическое вещество со слоистой структурой, легко сублимирующееся. В парах и в расплаве хлорид алюминия существует в виде димерных молекул Al2Cl6; связь между атомами алюминия осуществляется посредством мостиковых связей

Cl

/ \

Cl2Al AlCl2

\ /

Cl

(аналогично связи в диборане B2H6).

Бромид и иодид алюминия существует в виде димерных молекул и в конденсированном, и в парообразном состоянии. Галогениды алюминия электронодефицитны (кислоты Льюиса) и, подобно галогенидам бора, склонны присоединять соединения - доноры электронной пары. Используют в органической химии как катализаторы.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 8**

Опыт 1. Получение аморфного бора (**реакцию проводить в вытяжном шкафу!**).

В железный тигель насыпать немного борной кислоты, затем поместить тигель в муфельную печь и нагреть, постепенно увеличивая температуру до 600оС. Наблюдать образование стекловидной массы оксида бора В2О3. Написать уравнение ступенчатой дегидратации ортоборной кислоты и образования оксида бора. После охлаждения тигля полученную массу оксида бора извлечь из тигля, растереть в ступке до порошка и смешать с двойным по массе количеством опилок магния. Смесь всыпать в тигель и прокалить в течение получаса (**ТЯГА!**). Реакцию наблюдать через опущенное стекло вытяжного шкафа (если в борном ангидриде осталась влага, то при прокаливании с магнием может произойти взрыв!).

Полученную в результате реакции массу после охлаждения всыпать в стакан и обработать разбавленной соляной кислотой (**ТЯГА!**). Какие компоненты полученной смеси взаимодействуют с кислотой? Выпавший осадок отфильтровывают и сушат.

Опыт 2. Получение борной кислоты.

В пробирку с насыщенным раствором тетрабората натрия (буры) осторожно приливать концентрированную серную кислоту. Охладить пробирку со смесью в кристаллизаторе со снегом (или под струей холодной воды). Описать цвет и форму образовавшихся кристаллов. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему серная кислота вытесняет ортоборную кислоту, можно ли для этой реакции использовать соляную кислоту?

Опыт 3. Свойства ортоборной кислоты.

а) Приготовить 2 мл насыщенного раствора ортоборной кислоты, определить *рН* раствора, пользуясь индикатором. Написать уравнение и константу диссоциации протекающей реакции.

б) В раствор ортоборной кислоты опустить кусочек ленты (или порошка) магния. Что происходит? Написать уравнение реакции, учитывая, что получается метаборат магния.

Опыт 4. Свойства солей борных кислот.

а) Испытать раствор буры индикатором. Какова реакция среды в растворе? Написать уравнение ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате гидролиза по первой ступени образуется метаборат натрия, а по второй - ортоборная кислота.

б) Захватить в ушко нихромовой проволоки немного кристаллов буры и внести в пламя спиртовки. Наблюдать образование прозрачного перла буры. Написать уравнение реакции, происходящей с бурой при прокаливании.

в) Полученный перл буры опустить в пробирку с концентрированным раствором соли кобальта (или хрома (III), или никеля) и снова прокалить. Отметить цвет полученного перла. Написать уравнения происходящих реакций. Каков химический состав перла? Какое соединение придает ему характерную окраску?

Опыт 5. Получение борноэтилового эфира (**ТЯГА!**).

В фарфоровый тигель помещают примерно 0,5 г сухой ортоборной кислоты, приливают 1 мл Н2SО4 (конц.) и 3 мл этилового спирта. Через 1 мин, соблюдая предосторожность, поджигают смесь. Наблюдают характерную окраску пламени, образующегося при сгорании борноэтилового эфира. Написать уравнения происходящих реакций.

Опыт 6. Свойства алюминия.

а) Две алюминиевые пластинки (или два кусочка алюминиевой проволоки) зачистить тонкой наждачной шкуркой, промыть водой и протереть спиртом для удаления жира. Пластинки поместить в фарфоровую чашку и налить на них несколько капель раствора нитрата ртути (II). Через 5 мин промыть пластинки водой, одну из них оставить на воздухе, другую опустить в стакан с водой. Наблюдать происходящие явления и объяснить их. Объяснить роль нитрата ртути (II). Написать уравнения реакций.

б) Ознакомиться с положением алюминия в электрохимическом ряду. Сделать вывод об окислительно-восстановительной активности алюминия. В три пробирки с разбавленными растворами соляной, азотной кислоты и раствором щелочи вносят по грануле алюминия. Что происходит? Объяснить наблюдаемые явления. Объяснить, почему в разбавленном растворе щелочи алюминий растворяется быстрее, чем в разбавленной кислоте, исходя из значений электродных потенциалов алюминия в кислом и щелочном растворе. Написать уравнения происходящих реакций.

В одну пробирку наливают 3 мл разбавленной соляной кислоты, в другую столько же концентрированной азотной кислоты (**осторожно!**). Отрезок алюминиевой проволоки длиной на 2 см длиннее пробирки опускают в первую пробирку и наблюдают выделение газа (какого?). Держа пробирку над раковиной, вынимают из нее проволоку, промывают проточной водой и погружают во вторую пробирку. Через 1 мин вынимают проволоку, промывают ее водой и помещают в первую пробирку. Объясните, почему в этом случае газ не выделяется. Написать уравнения соответствующих реакций.

Опыт 7. Алюмотермия (**ТЯГА!** **Выполнять под контролем преподавателя!**).

Готовят 6 г шихты, тщательно перемешивая алюминиевую пудру и порошок оксида железа (III). Требуемые количества компонентов шихты рассчитывают по уравнению:

2Аl + Fе2О3 → 2Fе + Аl2О3.

Алюминиевую пудру берут с 15%-ным избытком. Компоненты шихты должны быть сухими. В тягу помещается противень с песком, на песок кладут толстый лист асбеста. На лист горкой насыпается приготовленная шихта, в которую втыкается лента магния. Поджечь ленту и отойти от тяги на 2 м. После охлаждения продукты реакции растереть в ступке и выбрать крупинки металлического железа (можно использовать магнит).

Опыт 8. Соединения алюминия (**ТЯГА!**).

а) Взаимодействие алюминия с йодом.

На керамическую плитку насыпают 0,3 г. алюминиевой пудры и растертый в ступке йод, взятый с 25%-ным избытком от стехиометрического. Порошки тщательно перемешивают стеклянной ложечкой. Смесь собирают горкой и пипеткой наносят на ее вершину две капли воды. Если в течение 1,5 мин. реакция не начинается (не наблюдается вспышка), то прибавляют еще одну каплю воды. Следует напомнить, что избыток воды может создать условия, при которых протекание реакции станет невозможным. Если реакция не начнется в течении еще 3 мин., то прибавляют еще одну каплю. Как только реакция начнется, керамическую плитку со смесью накрывают прозрачным двухлитровым стеклянным стаканом (чтобы не загрязнять тягу). Объясните, почему в выделяющемся дыму видны две составляющие разной окраски. Написать уравнение реакции и описать свойства продукта реакции.

б) Гидролиз солей алюминия.

В одну пробирку налить раствор хлорида алюминия, а в другую - раствор сульфата алюминия. Испытать растворы индикатором (лакмус). Объяснить полученный результат, написать уравнения соответствующих реакций.

в) Свойства гидроксида алюминия.

К раствору хлорида алюминия прилить по каплям раствор щелочи до образования осадка. Полученную суспензию разделить в три пробирки. В одну пробирку добавить разбавленную кислоту, в другую - добавить избыток щелочи, в третью (предварительно слив с осадка раствор) - раствор аммиака. Отметить, в каких случаях происходит растворение осадка. Почему? Написать уравнения реакций.

г) Получение алюмокалиевых квасцов.

Приготовить горячие насыщенные растворы сульфатов алюминия и калия. Для этого 6,66 г. кристаллогидрата сульфата алюминия растворить в 5 мл горячей (70оС) воды. Рассчитать, какое количество сульфата калия эквимолярно 6,66 г. кристаллогидрата сульфата алюминия. Взвесить это количество сульфата калия и растворить в 10 мл горячей воды. Раствор сульфата калия прилить к раствору сульфата алюминия. Полученный раствор охладить, выделившиеся кристаллы отфильтровать, просушить, и взвесить. Определить выход вещества в процентах от теоретически возможного. Написать уравнение реакции.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Как получают бор? Каковы его основные свойства?

2. Какое строение имеет диборан?

3. Как протекает гидролиз тетрабората натрия? Как сместить

гидролиз вправо?

4. Что называется «перлом буры»? Для чего он используется?

5. Какой состав имеет тетрафторборная кислота? Как изменяется устойчивость этой кислоты в ряду галогенов?

6. Какая масса борной кислоты и какой объем водорода (н.у.) образовались при взаимодействии 15 л. диборана B2H6 с водой?

7. Определите количество теплоты, которое выделится при сгорании 56,0 л. диборана (объем определен при н.у.), если известно, что ΔHо298 B2O3 (тв.), Н2О (ж.) и B2H6 (г.) соответственно равны: -1264,0 кДж/моль, -285,84 кДж/моль, +31,4 кДж/моль.

8. Напишите уравнения реакций, протекающих при электролизе водного раствора хлорида алюминия. Рассчитайте массы продуктов, полученных при электролизе 5 л. раствора хлорида алюминия (ρ = 1090 кг/м3) с массовой долей AlCl3 10%.

9.Смесь порошка алюминия и меди массой 15 г. обработали раствором HCl (*ρ* = 1155 кг/м3) с массовой долей HCl 30,55%, при этом выделилось 5,25 л. водорода (н.у.). Определите массовые доли (%) металлов в смеси и объем раствора соляной кислоты, участвующей в реакции.

**БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ.**

**Программа**

Подгруппа бериллия, положение в периодической системе, диагональное сходство, химическая связь в соединениях.

Оксиды, гидроксиды, их производные, кислотно-основные свойства. Комплексообразование. Разделение, выделение и очистка соединений, химический анализ. Жесткость воды, определение, способы устранения.

Бериллий и щелочноземельные металлы (магний, кальций, стронций, барий и радий) образуют вторую группу главную подгруппу периодической системы Д.И.Менделеева. Они относятся к *s*-элементам, так как их атомы на внешнем уровне имеют по два электрона в состоянии *ns2*. Однако при небольшой затрате энергии один электрон переходит на *р*-подуровень, т.е. легко осуществляется переход *s2 → s1р1*. Степень окисления элементов постоянна и равна +2. Стандартные электродные потенциалы металлов изменяются от –1,70В у бериллия до –2,92В у радия, поэтому в направлении от Be к Ra возрастает восстановительная активность. Однако она меньше, чем у щелочных металлов. Об этом свидетельствует уменьшение радиусов атомов и увеличение энергии ионизации по сравнению со щелочными металлами.

Бериллий с водой не взаимодействует. Он окисляется кислородом воздуха уже при обычных температурах и образующаяся плотная пленка BeO защищает металл. Магний с водой реагирует, но скорость реакции весьма мала, она делается заметной лишь при нагревании. Кальций, стронций и барий реагируют с водой при нормальной температуре:

Me + 2H2O = Me(OH)2 + H2

С кислородом образуют оксиды состава МеО. Для бария известен также пероксид ВаО2. Характер химических связей в оксидах различен. У оксида бериллия связь главным образом ковалентная, у остальных оксидов преимущественно ионная. Поэтому оксид бериллия обладает амфотерными свойствами, т.е. он реагирует как с кислотами, так и с основаниями:

BeO + 2HCl = BeCl2 + H2O

BeO + 2NaOH + H2O = Na2[Be(OH)4]

Остальные оксиды имеют основной характер, усиливающийся от MgO к RaO.

Различаются между собой и гидроксиды этой группы. Гидроксид бериллия Ве(ОН)2 – амфотерное основание, гидроксид магния Mg(OH)2 – слабое основание (хотя диссоциирует сильнее, чем такие слабые основания, как, например, Zn(OH)2, Al(OH)3), гидроксиды кальция, стронция, бария и радия – сильные основания. Растворы Са(ОН)2 и Ва(ОН)2 называют соответственно известковой и баритовой водой. Гидроксид магния растворяется в воде в присутствии солей аммония, так как в этом случае образуется слабодиссоциированный NH4OH:

Mg(OH)2 + 2NH4Cl ⇔ MgCl2 + 2NH4OH

Бериллий и щелочноземельные металлы, как и щелочные металлы, легко взаимодействуют не только с кислородом, но и с другими элементарными окислителями – галогенами, серой, азотом, образуя соединения в основном с ионным характером связи.

Сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды и силициды магния и кальция при взаимодействии с водой гидролизуются:

MgS + 2H2O = Mg(OH)2 + H2S

Ca3N2 + 6HO = 3Ca(OH)2 + 2NH3

Mg3P2 + 6H2O = 3Mg(OH)2 + 2PH3

CaC2 + 2H2O = Ca(OH)2 + C2H2

Mg2Si + 4H2O = 2Mg(OH)2 + SiH4

Соли щелочноземельных металлов, подобно солям щелочных металлов, бесцветны, если окраска не обусловлена анионами. В отличие от солей щелочных металлов многие соли магния и кальция малорастворимы. Причем малой растворимостью выделяются фториды и соли с двух- и трехзарядными анионами.

Растворимые соли щелочноземельных металлов выделяются из водных растворов почти всегда в виде кристаллогидратов. Многие из них содержат по 6 молекул воды. У других кристаллогидратов число молекул воды иное – 2, 4, 7 и даже 12 и может изменяться с температурой. Например, MgSO4⋅12H2O – устойчив в узком температурном интервале от –4 до +1,8оС, MgSO4⋅7H2O устойчив до 48оС, а MgSO4⋅6H2O до 68оС, после чего образуется моногидрат MgSO4⋅H2O.

Катионы щелочноземельных элементов, имея заряд +2 и меньшие ионные радиусы, чем катионы щелочных металлов, образуют довольно многочисленные комплексы с О- и N- донорными лигандами. Прочность комплексов катионов щелочноземельных металлов в водных растворах является в целом умеренной. Константы устойчивости комплексов с неорганическими и органическими лигандами имеют сравнимые значения. Лиганды-ионофоры типа краун-эфиров не выделяются прочностью образуемых ими комплексов. Некоторые комплексные соединения мало растворимы в воде. Но и высокая растворимость, и высокая прочность менее важны, чем высокая лабильность, которой обладают все комплексы щелочноземельных металлов, так как их координационные связи имеют преимущественно ионный характер.

Растворимые соли кальция и магния обусловливают жесткость воды. Жесткость воды – совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде ионов Са2+ и Mg2+. При использовании жесткой воды в системах горячего водоснабжения образуются осадки нерастворимых солей кальция и магния (накипь). При мойке и стирке в жесткой воде резко возрастает расход моющих средств и мыла, так как они расходуются на образование нерастворимых солей кальция и магния.

Жесткость воды измеряется в ммоль/л. Суммарная концентрация катионов Са2+ и Mg2+ (в ммоль/л) называют общей жесткостью. Различают воду мягкую (жесткость < 2 ммоль/л), средней жесткости (жесткость 2-10 ммоль/л) и жесткую (жесткость > ммоль/л). Общая жесткость складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной). Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов Са(НСО3)2 и Mg(НСО3)2. Ее можно устранить кипячением воды. При этом растворимые гидрокарбонаты разлагаются, а кальций и магний выпадают в осадок в виде нерастворимых солей.

Некарбонатная жесткость вызвана наличием сульфатов, хлоридов, нитратов и фосфатов кальция и магния.

Общую жесткость воды обычно устраняют либо использованием реагентов, вызывающих осаждение катионов кальция и магния в виде нерастворимых солей, либо ионным обменом этих катионов на ионы натрия или водорода на катионитах.

Для умягчения воды чаще других реагентов используют Са(ОН)2 и Na2CO3. При использовании Са(ОН)2 увеличивается *рН* воды и происходит нейтрализация гидрокарбонат-иона HCO3-:

Ca(HCO3)2 + Ca(OH)2 = 2CaCO3 + 2H2O

Mg(HCO3)2 + Ca(OH)2 = Mg(OH)2 + CaCO3 + H2O + CO2

При использовании карбоната натрия (соды) происходят реакции:

CaSO4 + Na2CO3 = CaCO3 + Na2SO4

MgSO4 + Na2CO3 + H2O = Mg(OH)2 + Na2SO4 + CO2

При умягчении воды методом ионного обмена используют синтетические катиониты, полимерный каркас которых несет активные сульфогруппы – SO3Н. При пропускании жесткой воды через слой такого катионита в Н-форме (RН2) катионы Н+ замещаются катионами Са2+ и Mg2+:

RH2 + Ca(HCO3)2 = RCa + 2H2O +2CO2

Часто используют катиониты в натриевой форме RNa2, т.е. смолы, в которых активные группы вместо катионов Н+ содержат Na+:

RNa2 + MgSO4 = RMg + Na2SO4

В результате этих реакций катионы Са2+ и Mg2+ удаляются из раствора, а их место занимают не вызывающие жесткость воды Na+ и Н+.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.**

**Лабораторная работа № 9**

Опыт 1. Свойства магния.

а) Зажать тигельными щипцами небольшую ленту магния и сжечь ее на воздухе над фарфоровой чашкой. К полученному веществу прилить концентрированный раствор щелочи. Какой газ выделяется? Написать уравнения реакций.

б) Проведите реакции взаимодействия магния с разбавленными и концентрированными азотной, серной и уксусной кислотами. Как магний взаимодействует с ними? Написать уравнения реакции.

в) Налить в две пробирки по 2-3 мл дистиллированной воды и положить в них по кусочку магния. В одну из пробирок добавить небольшое количество (0,5-1 г) хлорида аммония. Что при этом происходит? Нагреть растворы до кипения. Объяснить происходящие процессы. Написать уравнения реакций. Почему в присутствии ионов аммония магний активнее взаимодействует с водой.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида бериллия.

К раствору соли бериллия добавить по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Содержимое пробирки разделить на две части. К одной из них добавить раствор соляной кислоты, к другой - избыток раствора гидроксида натрия и перемешать. Что происходит? Какое свойство гидроксида бериллия проявляется? Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксидов магния и кальция.

а) Получить в пробирке гидроксид магния действием раствора щелочи на раствор соли магния. Разлить содержимое пробирки на три части и испытать отношение гидроксида магния к 10%-ным растворам кислоты, щелочи и хлорида аммония. Написать уравнения реакций. Можно ли полностью осадить гидроксид магния, если вместо гидроксида натрия использовать раствор аммиака?

б) В пробирку поместить небольшое количество порошка оксида кальция (негашеной извести) и по каплям из пипетки добавлять к нему воду так, чтобы вода впитывалась. Что происходит? Когда впитывание воды закончится, добавить еще 1 мл воды, дать раствору отстояться, после чего испытать полученный прозрачный раствор раствором фенолфталеина.

Опыт 4. Основной карбонат бериллия.

К раствору соли бериллия прилить по каплям насыщенный раствор карбоната аммония. Объяснить выпадение осадка и растворение его в избытке реактива. Написать уравнения реакций. Прокипятить полученный раствор. Объяснить выпадение осадка при кипячении раствора.

Опыт 5. Карбонаты щелочноземельных металлов.

В три пробирки раздельно налить растворы хлоридов кальция, стронция и бария. В каждую пробирку прилить раствор карбоната натрия. Отцентрифугировать полученные осадки. Испытать осадки на растворимость в 2н. растворе соляной кислоты. Для этого осторожно, по каплям, добавлять кислоту в пробирки до полного растворения осадков. Написать ионные уравнения реакций образования карбонатов и их растворения в кислоте.

Опыт 6. Сульфаты щелочноземельных металлов.

Внести раздельно в три пробирки растворы хлоридов кальция, стронция и бария и в каждую добавить раствор сульфата натрия. Обратить внимание, какой осадок выпадает наиболее медленно. Сделать вывод о растворимости в воде сульфатов кальция, стронция и бария, обосновав ее величинами произведения растворимости этих солей. Испытать растворимость осадков в растворах соляной и азотной кислот. Написать ионные уравнения реакций.

Опыт 7. Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов.

Очистить нихромовую проволоку промывкой в концентрированной соляной кислоте и прокаливанием в пламени горелки. Очищенную проволоку (для каждой соли отдельно) окунуть в насыщенные растворы солей кальция, стронция и бария и внести в пламя спиртовки. Отметить окрашивание пламени для каждого из ионов.

Опыт 8. Определение временной жесткости воды.

Отмерить пипеткой 10 мл водопроводной воды, внести ее в коническую колбу или стакан, добавить 3-4 капли раствора метилового оранжевого и осторожно приливать из бюретки 0,1н. раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты не изменится окраска индикатора с желтой на оранжевую. Данное титрование провести трижды. Результаты повторных титрований не должны отличаться от предыдущих более чем на ±0,1 мл кислоты.

Временную жесткость воды *Н* (в ммоль экв/л) вычислить по формуле:

*Н = 1,4n*

где *n* - количество мл 0,1н. соляной кислоты, пошедших на титрование.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Какие степени окисления характерны для металлов второй группы главной подгруппы? Почему они имеют более низкую восстановительную способность, чем щелочные металлы?

2. Почему карбонаты кальция и магния растворяются в природной воде? Написать уравнения реакций.

3. С помощью каких химических реакций можно осуществить химические превращения:

Ca → Ca(OH)2 → CaCO3 → Ca(HCO3)2?

4. Написать уравнения реакций следующих переходов:

BaSO4 → BaS → BaCO3 → BaCl2 → Ba.

5. Раствор содержит ионы кальция, стронция и бария. К нему по каплям приливают раствор сульфата натрия. Какой осадок выпадет в первую очередь и почему?

6. Какие соли придают воде жесткость и как она устраняется?

7. Закончить уравнения реакций:

1. CaH2 + H2O →
2. Mg + HNO3 (разб.) →
3. BaO2 + H2SO4 →
4. FeSO4 + BaO2 + H2SO4 →

8. Определить временную жесткость воды, если для ее устранения на 1000 л воды понадобилось прибавить 40 г NaOH.

**ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

**Программа**

Зависимость свойств переходных металлов от электронных структур *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровней атомов. Особенности атомных характеристик *d-* и *f-*металлов, отличающие их от *s*-металлов.

Физические свойства металлов и причины их разнообразия. Общие химические особенности *d*-металлов. Разнообразие степеней окисления, устойчивых при обычных условиях. Соединения с низшими и высшими степенями окисления.

Комплексные соединения двух- и трехзарядных катионов *d*-металлов. Их устойчивость в водных растворах и различия в устойчивости, связанные с зарядом катиона и природой комплексообразующего лиганда.

Основные химические особенности лантанидов и актинидов.

К переходным металлам относятся *d*- и *f*-элементы. Они занимают промежуточное положение между начинающими каждый период *s*-элементами и заканчивающими его *р*-элементами. Все переходные элементы - металлы.

Вследствие сходства в строении внешних электронных оболочек атомов переходные элементы близки по свойствам. Однако эта близость относительна, так как и физические и химические свойства переходных металлов достаточно разнообразны. Наиболее значительная близость физических и химических свойств объединяет *4f*- и *5f*-металлы в отдельные семейства, называемые соответственно лантанидами и актинидами.

Наиболее своеобразными свойствами обладают металлы первого переходного ряда - *3d*-элементы. Свойства *d*-элементов определяются строением их валентных электронных оболочек. Их валентные *4s*- и *3d*-подуровни мало различаются энергетически, и это приводит к некоторым особенностям в порядке заполнения этих подуровней. Конфигурации с заполненным наполовину или полностью *3d*-подуровнем (*3d5* и *3d10*) обладают повышенной энергетической устойчивостью вследствие своей симметричности. В атоме хрома *3d*-подуровень заполнен не четырьмя, а пятью электронами, причем один из электронов *4s*-подуровня «проваливается» на *3d*-подуровень. Точно также атом меди имеет конфигурацию валентных подуровней *3d104s1*, а не *3d94s2*. Устойчивость этих конфигураций определяет свойства элементов.

Особенности валентных оболочек *3d*-металлов сильно сказываются на структуре и физических свойствах их кристаллов, и как следствие, на всех свойствах этих металлов. Участие *d*-подуровней в образовании металлических связей сильно увеличивает число возможных типов гибридизации электронных орбиталей атомов в кристалле металла. В итоге у каждого из атомов существует большое число соседних атомов, с которыми они связаны металлическими связями. Большинство переходных металлов имеет плотноупакованные структуры; и притом часто не одну, а две структуры с очень близкими энергиями.

Химические свойства *d*-металлов имеют несколько характерных черт. Важнейшими среди них являются следующие особенности, позволяющие рассматривать *d*-металлы как единую группу:

1. все *d*-элементы - металлы, отличающиеся от *s*-металлов меньшей восстановительной способностью;
2. для большинства d-элементов характерно проявление двух или нескольких степеней окисления, сравнимых по термодинамической устойчивости в обычных условиях. Это значит, что для них характерно большее число окислительно-восстановительных реакций;
3. многие *d*-элементы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, а в низших - слабоосновные;
4. Образуют большое количество разнообразных комплексных соединений, многие из которых устойчивы в водных растворах.

Первые потенциалы ионизации, электроотрицательности, металлические и ионные радиусы *3d*-металлов изменяются в узких пределах (табл.2). Характеристики *4d*- и *5d*-металлов также мало отличаются друг от друга.

Сравнение характеристик *3d*-металлов с одноименными характеристиками кальция показывает, что у *3d*-металлов меньше металлические и ионные радиусы, и заметно выше потенциалы ионизации и электроотрицательности. Поэтому естественна гораздо меньшая восстановительная способность *3d*-металлов, которая выражается более положительными значениями стандартных электродных потенциалов.

Для большинства *d*-элементов известно несколько степеней окисления. Существуют не все возможные степени окисления. У марганца достигается наибольшая для *3d*-элементов степень окисления +7. Максимальная степень окисления уменьшается на единицу при уменьшении или увеличении на единицу (от марганца) порядкового номера элемента. Некоторая электронная конфигурация и соответствующие им степени окисления обладают повышенной устойчивостью. Так, устойчивы все высшие для каждого из *3d*-элементов степени окисления от Sc (III) до Mn (II). Кроме того, более или менее устойчивы степени окисления +2 всех *3d*-металлов, начиная с Mn+2 и до Zn+2 включительно, а также степени окисления +3 для Sc, Cr, Fe и в меньшей степени для Со.

Таблица 2

Характеристики свойств *3d-*металлов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Свойства | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Потенциал ионизации  I1, кДж/моль | 631 | 658 | 650 | 652 | 716 | 759 | 758 | 736 | 745 | 906 |
| Электроотри-цательность | 1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 1,5 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,6 |
| Металличес-кий радиус, пм | 161 | 145 | 131 | 125 | 137 | 124 | 125 | 125 | 128 | 133 |
| Ионный радиус катиона М2+, пм | - | - | 79 | 82 | 83 | 78 | 74,5 | 69 | 73 | 75 |
| Ионный радиус катиона М3+, пм | 74,5 | 67 | 64 | 61,5 | 64,5 | 64,5 | 61 | - | - | - |
| Ео полуреакции М2++2е -→М, В | - | -1,6 | -1,18 | -0,92 | -1,17 | -0,44 | -0,28 | -0,2 | 0,34 | -0,8 |
| Ео полуреакции М3++3е -→М, В | -2,08 | - | -0,87 | -0,74 | - | -0,04 | 0,33 | - | - | - |

**Высшие степени окисления переходных металлов**

Высшие степени окисления V(+5), Cr(+6), Mn(+7), Fe(+6) и т.п. стабилизируются только в кислородсодержащих соединениях. Кислород образует с переходными металлами как одинарные *s*-связи, так и кратные связи с перекрыванием вакантных *d*-орбиталей металла. В высших степенях окисления переходные металлы теряют все валентные электроны *s*- и *d*-орбиталей. Вместе с ними в определенном смысле утрачиваются и специфические свойства *d*-элементов. Эти соединения по своим физическим и химическим свойствам оказываются очень схожими с аналогичными соединениями *р*-элементов тех же групп. Эта аналогия очень наглядно видна из сравнения физических и химических свойств высших оксидов *р*-элементов третьего периода и *3d*-элементов.

Таблица 3.

Физические и химические свойства высших оксидов

*3р -* и *3d*-элементов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Степень окисления | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| Оксид *3р*-элемента | Al2O3 | SiO2 | γ-P2O5 | SO3 | Cl2O7 |
| Характе-ристика структуры | Ковален-тный кристалл | Ковален-тный кристалл | Ковален-тный кристалл с цепочеч-ной структурой | Молеку-лярная жидкость | Молеку-лярная жидкость |
| Тпл. оС | 2072 | 1710 | 580 | 17 | 4 |
| Цвет | Бесцвет-ный | Бесцвет-ный | Бесцвет-ный | Бесцвет-ный | Бесцвет-ный |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Степень окисления | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| Оксид *3d*-элемента | Sc2O3 | TiO2 | V2O5 | CrO3 | Mn2O7 |
| Характе-ристика структуры | Ковален-тный кристалл | Ковален-тный кристалл | Ковален-тный кристалл с цепочеч-ной структурой | Легко суб-лимируе-мое крис-талличес-кое вещество | Молеку-лярная жидкость |
| Тпл. оС | 2300 | 1870 | 685 | 197 | 6 |
| Цвет | Бесцвет-ный | Бесцвет-ный | Оранже-вый | Красный | Зеленый |

Кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства и склонность к образованию полимерных форм

*3р -* и *3d*-элементов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Степень окисления | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| Оксид *3р*-элемента | Al2O3 | SiO2 | P2O5 | SO3 | Cl2O7 |
| Гидроксид или кислота | Al(OH)3 | SiO2⋅xH2O | H3PO4 | H2SO4 | HClO4 |
| Кислотно-основные свойства | Амфотер-ный гидроксид | Очень слабая кислота | Кислота средней силы | Сильная кислота | Очень сильная кислота |
| Соль с NaOH | Na3[Al(OH)6] | (Na2SiO3)n | Na3PO4 | Na2SO4 | NaClO4 |
| Поли-мерные формы | Полимер Al(OH)3⋅ nH2O | (H2SiO3)n Метакрем-ниевые кислоты | Мета- и полифо-сфорные кислоты | Полисер-ные кис-лоты | Нет |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Степень окисления | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| Оксид *3d*-элемента | Sc2O3 | TiO2 | V2O5 | CrO3 | Mn2O7 |
| Гидроксид или кислота | Sc(OH)3⋅ nH2O | Ti(OH)4⋅ nH2O | H3VO4 не выделена | H2CrO4 | HMnO4 |
| Кислотно-основные свойства | Слабое основание | Амфотер-ный кислый | Слабая кислота | Умеренно сильная кислота | Очень сильная кислота |
| Соль с NaOH |  | Na2TiO3 | Na3VO4 | Na2CrO4 | NaMnO4 |
| Поли-мерные формы | Полимер Sc(OH)3• nH2O | Полимер Ti(OH)4• nH2O | Мета - и поливана-диевые кислоты | Полихро-мовые кислоты | Нет |

Высшие оксиды *3p*- и *3d*-элементов существенно отличаются только цветом: оксиды *3p*-элементов бесцветны, а оксиды *3d*-элементов, начиная с V2O5, окрашены. Структурные же их характеристики очень близки. Сходство в химических свойствах оксидов *3p*-элементов и *3d*-элементов (в высших степенях окисления) еще большее (табл.3).

Действительно, аналогичные эмпирические формулы оксидов, соответствующих им гидроксидов, кислот и солей, наблюдается постепенное и одинаковое изменение кислотно-основных и окислительных свойств, а также склонности к образованию полимерных форм в водных растворах:

С ростом порядковых номеров элементов кислотные и окислительные свойства быстро нарастают, а склонность к образованию полимерных форм уменьшается. Эти изменения происходят так, что аналогичные пары соединений *3p*- и *3d*-элементов имеют совпадающие или близкие качественные характеристики (табл.4).

**Низшие степени окисления переходных элементов**

Соединения *3d*-металлов в их низших степенях окисления с водородом, бором, углеродом, азотом, кремнием и фосфором, как правило, обладают необычными стехиометрией и кристаллической структурой. Их химия представляет интерес в специальных областях, таких, например, как керамика. Из бинарных соединений наибольшее значение имеют оксиды, сульфиды и галогениды.

Оксиды и галогениды *3d*-металлов отвечают соответственно стехиометрическим формулам МеО, Ме2О3, МеHal2 и МеHal3 и изредка Ме2О и МеHal.

Оксиды с общей формулой МеО представляет собой тугоплавкие кристаллические вещества. Их окраска чаще всего черная или темная, с оттенками, ZnO - белый. Они нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. Их получают прокаливанием гидроксидов или солей летучих кислот, обычно карбонатов.

Гидроксиды Ме(ОН)2 в момент получения - рыхлые студенистые обычно окрашенные вещества. Их получают из растворов солей осаждением щелочью. При длительном выдерживании многие гидроксиды *d*-элементов приобретают кристаллическую структуру. Это нерастворимые в воде слабые основания. Cu(OH)2 и Zn(OH)2 амфотерны. Mn(OH)2, Ni(OH)2, Co(OH)2, Cu(OH)2 и Zn(OH)2 хорошо растворяются в концентрированных растворах аммиака, образуя аммиакаты. Оксиды состава М2О3 образуются не всеми *3d*-металлами. Устойчивы Sc2O3, V2O3 и Fe2O3. Их также получают осаждением гидроксидов М(ОН)3 и последующим прокаливанием. Они представляют собой темные с оттенками или черные кристаллические вещества, нерастворимые в воде и растворимые в кислотах. Амфотерные гидроксиды М(ОН)3 образуются из растворов солей V3+, Cr3+, Fe3+, Co3+, Ni3+ при добавлении щелочей.

Безводные галогениды МHal, МHal2 и МHal3 *3d*-металлов - соли, обладают разнообразными окрасками, которые в большинстве случаев резко изменяются при образовании кристаллогидратов и растворении в воде вследствие образования координационных сфер, включающих разное число молекул воды и анионов Hal-.

**Аквакомплексы катионов *3d*–металлов**

Как и все заряженные частицы ионы переходных металлов в растворе гидратированы. Однако, являясь комплексообразователями, они взаимодействуют с водой не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет координационного взаимодействия. Именно возможность образования координационных соединений является причиной того, что не все возможные степени окисления переходных металлов устойчивы. Прежде всего, это обусловлено тем, что вода как лиганд стабилизирует не все *d*-конфигурации катионов *d*-металлов. Многие соединения с низшими степенями окисления неустойчивы из-за окисления водой или растворенным в ней кислородом, а некоторые катионы Ме3+ сами способны окислять воду. Устойчивыми в водной среде в присутствии кислорода являются 8 катионов *3d*-металлов - это Sc3+, Cr3+, Fe3+, Mn2+, Co2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+. За исключением Sc3+, аквакомплексы этих катионов играют ключевую роль в неорганической и бионеорганической химии этих элементов. По окислительно-восстановительной способности катионы переходных металлов можно подразделить следующим образом. Сильные восстановители (Ti2+, V2+, Cr2+), слабый восстановитель (Fe2+), устойчивые состояния (Mn2+, Co2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+, Sc3+, Cr3+), слабые окислители-восстановители (Ti3+, V3+), слабый окислитель (Fe3+), сильные окислители (Co3+,Ni3+).

Внутренняя координационная сфера аквакомплексов почти у всех катионов имеет координационное число равное 6. У катионов Cr3+, Mn2+, Fe3+, Ni2+ координационные сферы являются строго октаэдрическими (неискаженными). У катионов Fe2+, Co3+ и Со2+ октаэдрические конфигурации слабо искажены. По одной из трех декартовых осей координат две молекулы воды удалены от катионов на несколько большее расстояние, чем по двум другим осям координат. У катиона Cu2+ это удаление настолько велико, что аквакомплекс можно считать плоским квадратом.

Различие координационных сфер аквакомплексов определяет различную устойчивость комплексов, их энергию гидратации. Различия в строении координационных сфер сказывается на времени жизни молекул воды в этих сферах. При близких энергиях гидратации двухзарядные катионы имеют очень большие скорости обмена координированной воды. Скорость обмена уменьшается в ряду Mn2+, Fe2+, Co2+, Ni2+, что соответствует уменьшению взаимодействия катиона с водой при уменьшающемся радиусе катиона. Резкое возрастание скорости обмена у Cu2+ связано с тем, что две наиболее удаленные молекулы воды связаны с катионом значительно слабее.

Способность быстро обменивать воду или другие лиганды - необходимое условие кинетической эффективности ферментов. Обмен лигандов чаще всего происходит путем отщепления одной молекулы воды, что дает возможность другому лиганду занять вакантное координационное место.

**Комплексные соединения катионов *3d*-металлов**

Катионы *3d*-металлов образуют весьма многочисленные комплексные соединения. Эти катионы образуют координационные сферы с октаэдрической, тетраэдрической, плоской квадратной, тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной конфигурациями (табл. 5). Для многих катионов характерно существование геометрически различных координационных сфер. Координационные соединения, имеющие координационные сферы разной формы, но примерно одинаковую устойчивость легко обмениваются лигандами. Это одна из причин активности координационных центров металлоферментов и других биосоединений *d-*элементов.

Геометрия координационной сферы комплексов *d*-элементов, энергия их связей и устойчивость в водных растворах, а также другие их характеристики определяются природой катионов и лигандов.

Роль природы катиона проявляется в трех факторах: величине положительного заряда катиона, его радиусе и его электронной конфигурации.

Увеличение заряда катиона приводит к резкому росту прочности комплексов в водных растворах, что проявляется, например, в увеличении значений lg*Kуст.* комплексных соединений в водных растворах. Влияние электронной конфигурации, как у аквакомплексов, наглядно проявляется в ряду Mn2+, Fe2+, Co2+, Ni2+, Cu2+, Zn2+, в котором наибольшей устойчивостью обладают комплексы Сu2+.

Существенным свойством комплексов двухзарядных катионов *3d*-металлов является кинетическая лабильность, т.е. большая скорость их образования и диссоциации. Комплексы двухзарядных катионов с монодентатными О - и N-донорными лигандами обычно обменивают лиганды на молекулы воды за доли секунды. Наличие у катиона электронных конфигураций *d3* или *d6* и специфика лиганда могут сильно снизить скорость диссоциации комплексов в воде. Например, многие цианокомплексы, в том числе широко применяемые гексацианоферраты (II) и (III) [Fe(CN)6]4- и [Fe(CN)6]3- - проявляют кинетическую инертность вследствие образования очень прочных связей катионов Fe2+ и Fe3+ с С - донорным лигандом CN-.

Таблица 5.

Часто встречающиеся координационные сферы катионов М2+ и М3+ *3d*-металлов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Заряд катиона | К.ч. | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| - | *d2* | *d3* | *d4* | *d5* | *d6* | *d7* | *d8* | *d9* | *d10* |
| 2+ | 6  5  4 | - | окт. | окт. | окт. | окт.  т-п  кв.,  тетр | окт. | окт.  т-б  кв.,  тетр | окт.  т-б  т-п кв.,  тетр | окт.  т-б  т-п  кв.,  тетр | окт.  т-п  кв. |
| 3+ |  | *d0* | *d1* | *d2* | *d3* | *d4* | *d5* | *d6* | *d7* | *d8* | *d9* |
| 6  5  4 | окт. | окт. | окт.  т-б  тетр | окт.  тетр | окт.  т-п | окт.  тетр | окт.  тетр | т-п | окт.  кв. | - |

Примечание: окт. – октаэдрическая координационная сфера, т-п – тетрагонально-пирамидальная, т-б – тригонально-бипирамидальная, тетр – тетраэдрическая, кв. – квадратная.

Образование донорно-акцепторных связей повышенной прочности характерно также для катионов Cr3+ и Со3+. Прочность этих связей стабилизирует неустойчивую степень окисления +3 катиона Со3+, который благодаря этому образует большое число устойчивых комплексных соединений. Это видно из резкого различия стандартных электродных потенциалов аква - и амминокомплексов Со2+ и Со3+:

[Co(OH2)6]3+ +  → [Co(OH2)6]2+; Eо = + 1,808 B

[Co(NH3)6]3+ +  → [Co(NH3)6]2+; Eо = + 0,10 B

**ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ**

**Программа**

Химическая активность металлов из подгруппы хрома. Основные валентные состояния. Комплексные соединения хрома, строение и значение. Гидратная изомерия. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений хрома (II), (III) и (VI). Полисоединения. Пероксосоединения хрома. Аналитические реакции элементов подгруппы хрома. Сравнение устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств высших кислородных соединений элементов подгруппы хрома.

Подгруппу хрома образуют металлы побочной подгруппы шестой группы - хром, молибден и вольфрам. Наружный электронный слой атомов элементов подгруппы хрома содержит один или два электрона, что обуславливает металлический характер этих элементов и их отличие от элементов главной подгруппы. В бинарных соединениях Сr, Мо и W проявляют все степени окисления от 0 до +6, т.к., помимо наружных электронов, в образовании связей может участвовать еще соответствующее число электронов из недостроенного предпоследнего слоя. Наиболее устойчивы у Сr степени окисления +3 и +6, Мо и W +6. Соединения в высших степенях окисления, как правило, ковалентны и имеют кислотный характер, во многом сходные с соответствующими соединениями серы. С понижением степени окисления кислотный характер соединений ослабляется.

В ряду Сr - Мо - W увеличивается энергия ионизации, т.е. уплотняются электронные оболочки атомов, в особенности сильно при переходе от Мо к W. Вольфрам, вследствие лантанидного сжатия, имеет атомный и ионный радиусы, близкие к таковым у Мо. Поэтому Мо и W по свойствам ближе друг к другу, чем к Сr.

Сr, Мо и W - белые блестящие металлы. Они очень твердые (царапают стекло) и тугоплавки. Устойчивые в обычных условиях модификации Сr, Мо и W имеют структуру объемноцентрированного куба. Вольфрам является самым тугоплавким из металлов. В ряду Сr – Мо - W наблюдается повышение температурные плавления и теплоты атомизации (возгонки), что объясняют усилением в металлическом кристалле ковалентной связи, возникающей за счет *d*-электронов.

Хотя Сr, Мо и W стоят в ряду напряжений перед водородом, они мало подвержены коррозии благодаря образованию на поверхности оксидной пленки. При комнатной температуре эти металлы мало реакционноспособны.

Сr, Мо и W не дают стехиометрических соединений с водородом, но при нагревании поглощают его в значительном количестве с образованием твердых растворов. Однако при охлаждении поглощенный водород (особенно у Мо и W) частично выделяется. Как и в других подгруппах *d*-элементов, с ростом порядкового номера элемента в ряду Сr-Мо-W химическая активность понижается. Так, хром вытесняет водород из разбавленных НСl и Н2SО4, тогда как вольфрам растворяется лишь в горячей смеси плавиковой и азотной кислот:

Эо + 2НNО3 + 8НF = Н2[Э+6F8] + 2NО + 4Н2O

За счет образования анионных комплексов ЭО42- молибден и вольфрам взаимодействуют также при сплавлении со щелочами в присутствии окислителя:

Эо + 3NаN+5О3 + 2NаОН = Nа2Э+6О4 + 3NаN+3О2 + Н2О

В концентрированных НNO3 и Н2SО4 хром пассивируется.

Сr, Мо и W образуют многочисленные соединения с S, Se, N, P, As, C, Si, B и др. неметаллами. Наибольший интерес представляют карбиды: Сr3С2, МоС, W2С, WC, которые по твердости уступают лишь алмазу и имеют высокие температуры плавления, используются для изготовления особо твердых сплавов.

При непосредственном взаимодействии с галогенами хром образует только ди-, три - и тетрагалогениды, а молибден и вольфрам - и высшие - пента - и гексагалогениды. Большинство галогенидов элементов в низших степенях окисления являются сильными восстановителями, легко образуют комплексные соединения. Диамиды Мо и W - соединения кластерного типа со связями Ме⎯Ме. Галогениды элементов в высших степенях окисления, как правило,- летучие соединения с ковалентным типом связей, легко гидролизующиеся в воде, обычно с образованием оксогалогенидов:

МоCl5 + H2O → MoOCl3 + 2HCl

Элементы подгруппы хрома образуют многочисленные оксидные соединения, соответствующие основным степеням окисления. Все оксиды при обычных условиях - твердые вещества. У хрома наиболее устойчивым является Cr2O3, а у Мо и W – МоО3 и WO3. В ряду Cr - W термодинамическая устойчивость кислотных оксидов ЭО3 растет. Низшие оксиды - сильные восстановители и проявляют основной характер. Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств. Так, Cr2O3 - амфотерный оксид, а CrO3 (ЭО3) - типичный кислотный оксид со свойствами сильнейшего окислителя. Единственный хорошо растворимый оксид – CrO3 - при растворении в воде образует хромовую кислоту:

CrO3 + H2O → H2CrO4.

МоО3 и WO3 плохо растворимы в воде и их кислотная природа проявляется при растворении в щелочах:

2КОН + ЭО3 → К2ЭО4 + Н2О.

Из гидроксидов типа Э(ОН)2 известно только малорастворимое основание Cr(OH)2, образующееся при обработке растворов солей Cr2+ щелочами. Cr(OH)2 и соли Cr2+ - сильные восстановители, легко окисляющиеся кислородом воздуха и даже водой до соединений Cr3+. Гидроксиды Мо2+ и W2+ не выделяются вследствие мгновенного окисления их водой.

Осаждаемый из растворов солей Cr3+ серо-синий гидроксид Cr(OH)3 имеет переменный состав Cr2O3⋅*n*H2O. Это слоистый многоядерный полимер, в котором роль лигандов играют OH- и ОН2, а роль мостиков – ОН --группы.

Его состав и структура зависят от условий получения. Свежеполученный Cr(OH)3 хорошо растворяется в кислотах и щелочах, которые вызывают разрыв связей в слоистом полимере:

[Cr(OH2)6]3+ ⇔ Cr(OH)3 ⇔ [Cr(OH)6]3-

Плохо растворимый в воде и кислотах Mo(OH)3 получают обработкой соединений Мо3+ щелочами или аммиаком. Это сильный восстановитель (разлагает воду с выделением водорода). Наиболее известны гидроксидные производные Cr+6, Mo+6и W+6. Это, прежде всего, кислоты типа Н2ЭО4 и Н2Э2О7 и соответствующие им соли. Хромовая H2CrO4 и двухромовая Н2Cr2O7 кислоты средней силы и существуют только в водных растворах, но соли, соответствующие им, желтые хроматы (анион CrO42-) и оранжевые дихроматы (анион Сr2O72-), устойчивы и могут быть выделены из растворов.

Взаимные переходы хромата и дихромата можно выразить уравнением:

2CrO42- + 2H+ ⇔ 2HСrO4- ⇔ Cr2O72- + H2O

Хроматы и дихроматы - сильные окислители. Молибденовая и вольфрамовая кислоты малорастворимы в воде. При действии щелочей на Н2МоО4 (Н2WO4), или при плавлении МоО3 (WO3) со щелочами, в зависимости от соотношений количеств реагентов, образуются молибдаты (вольфраматы), или изополимолибдаты (изополивольфраматы):

МоО3 + 2NaOH → Na2MoO4 + H2O

3MoO3 + NaOH → Na2Mo3O10 + H2O

Изополисоединения Мо+6 имеют различный состав: М2+МоnO3n+1 (n=2, 3, 4); M6+MonO3n+3 (n = 6, 7); M4+Mo8O26. Склонность к полимеризации от хрома к вольфраму возрастает. Для Мо и W характерно образование гетерополикислот, т.е. поликислот, содержащих в анионе кроме кислорода и молибдена (вольфрама), еще другой элемент: Р, Si, B, Te и др. Гетерополисоединения образуются при подкислении смеси солей и смешении соответствующих кислот, например:

12Na2ЭО4 + Na2SiO3 + 22HNO3 → Na4[SiЭ12О40] + 22NaNO3 + 11H2O.

Для Cr+6, Mo+6, и W+6 характерно образование пероксосоединений. Известен пероксид CrO5, имеющий строение CrO(O2)2. Это малоустойчивое соединение темно-синего цвета, существующее в растворах, получают при обработке растворов хроматов или дихроматов диэтиловым эфиром и смесью Н2О2 и H2SO4. Этой реакцией обнаруживают хром (Cr+6) даже в малых количествах. Были получены пероксохроматы К[(Cr(O2)2O)OH)] ⋅H2O, M3[Cr(O2)4], M= Na, K, NH4+.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 10**

Опыт 1. Отношение металлов к кислотам.

а) На хром (вольфрамовую проволоку) подействуйте разбавленными соляной и серной кислотами. Объясните наблюдаемое.

б) Кусочек хрома опустите на 1-2 мин. в концентрированную азотную кислоту, раствор слейте, металл промойте водой. Затем проверьте отношение хрома к разбавленной соляной кислоте. Объясните отсутствие заметного химического взаимодействия.

Опыт 2. Образование аквакомлексов хрома (II).

В колбу поместите несколько гранул цинка, прилейте 2-3 мл подкисленного соляной кислотой разбавленного раствора хлорида хрома (III) и тонкий слой ацетона. Объясните изменение цвета раствора. Раствор быстро перелейте в пробирку, закройте пробкой. Напишите уравнение реакции, составив электронно-ионный баланс.

Опыт 3. Восстановительные свойства соединений хрома (II).

а) В пробирку налейте полученный в опыте 2 раствор соединения хрома (II). Объясните изменение цвета раствора при взбалтывании.

б) В пробирку с раствором щелочи добавьте раствор хлорида хрома (II). Смесь взболтайте. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Получение оксида хрома (III) и его свойства.

а) На керамическую плитку поместите 1-2 г кристаллов бихромата аммония - горкой и прикоснитесь к нему сильно нагретым в пламени спиртовки кончиком стеклянной палочки. Объясните наблюдаемое: самораскаливание массы, выделение газов и изменение окраски. Напишите уравнение реакции, пользуясь методом электронного баланса. Исследуйте отношение полученного Cr2O3 к кислотам и щелочам.

б) В тигле расплавьте K2S2O7 и в расплав добавьте немного Cr2O3. Нагревание продолжайте до полного растворения оксида. После охлаждения часть сплава внесите в воду. Объясните наблюдаемое.

Опыт 5. Кислотно-основные свойства гидроксида хрома (III).

Из имеющихся реактивов получите гидроксид хрома (III) и экспериментально докажите его амфотерность. Напишите уравнения реакций.

Опыт 6. Получение хромокалиевых квасцов (**ТЯГА!**).

Хромокалиевые квасцы могут быть получены восстановлением дихромата калия этиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Спирт при этом окисляется до альдегида.

В стакан, емкостью 50 мл, к 25 мл 10%-ного раствора K2Cr2O7 добавьте небольшими порциями при непрерывном помешивании и охлаждении раствора (снегом или током холодной воды) 10 мл концентрированной серной кислоты (пл.1.84). После этого прибавляйте по каплям при перемешивании этиловый спирт, пока раствор не приобретет темно-фиолетовую окраску. Следите за тем, чтобы температура не доходила до 40оС. Конец реакции устанавливают по прекращению образования уксусного альдегида (по запаху). Раствор оставьте до окончания занятия. Выпавшие кристаллы отфильтруйте и высушите между листами фильтровальной бумаги. Отметьте окраску кристаллов. Составьте уравнение реакции.

Опыт 7. Образование аквоамминокомплексов хрома (III).

К раствору CrCl3 прилейте насыщенный раствор NH4Cl и раствор аммиака. Объясните изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 8. Получение гидратных изомеров хрома (III). Влияние природы лигандов на окраску комплекса.

Фиолетовый раствор гексааквохлорида хрома (III) нагревайте до изменения окраски. Отметьте постепенное восстановление цвета раствора при его охлаждении. Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Гидролиз соединений хрома (III).

а) Приготовьте растворы CrCl3 и Cr(NO3)3. Измерьте *рН* растворов при обычной температуре и при нагревании. Объясните наблюдаемое.

б) Экспериментально проверьте возможность получения Cr2S3 и Cr2(CO3)3 по обменным реакциям в растворе. Образующиеся при этом осадки испытайте кислотой и щелочью. Напишите уравнения реакций.

Опыт 10. Получение триоксида хрома (**ТЯГА!**).

В пробирку с насыщенным раствором дихромата натрия или калия, при охлаждении снегом или проточной водой, осторожно приливайте при непрерывном помешивании небольшими порциями концентрированную серную кислоту. Наблюдайте образование игольчатых кристаллов темно-красного цвета. Кристаллы отделите и с помощью шпателя поместите в склянку с притертой пробкой.

Опыт 11. Сравнение термической устойчивости и окислительной активности CrO3, MoO3 и WO3 (**ТЯГА!**).

а) Кристаллы CrO3 при помощи шпателя поместите в сухую тугоплавкую пробирку и осторожно нагрейте. Докажите, какой газ выделяется. Напишите уравнение реакции. Тигель с WO3 (MoO3) нагревайте. Сравните поведение WO3 (MoO3) и CrO3 при нагревании и дайте объяснение.

б) К кристаллам WO3 (MoO3) и CrO3, помещенным в сухие фарфоровые чашки, прилейте по несколько капель этилового спирта. В каком случае спирт воспламеняется. Объясните наблюдаемое.

Опыт 12. Смещение химического равновесия между хромат (VI) - дихромат (VI) - ионами.

К раствору K2CrO4 прилейте разбавленную кислоту, а к раствору K2Cr2O7 - щелочь. Напишите уравнения реакций.

Опыт 13. Окислительные свойства соединений хрома (VI).

К раствору K2Cr2O7 подкисленному разбавленной серной кислотой, прилейте раствор NaNO2 или Na2SO3. Смесь слегка нагрейте. Напишите уравнения реакций, составив электронно-ионный баланс.

Опыт 14. Пассивирование металлов в растворе дихромата (VI).

Две алюминиевые пластинки очистите наждачной бумажкой и обезжирьте в спирте (ацетоне). Одну из пластиной опустите на пять минут в 10%-ный раствор дихромата (VI) калия, раствор слейте и пластинку промойте.

Испытайте отношение обеих пластинок к разбавленной соляной кислоте. Объясните меньшую химическую активность алюминиевой пластинки, обработанной в растворе дихромата (VI) калия.

Опыт 15. Образование оксопероксида хрома (VI) CrO(O2)2. Реакция открытия хрома (VI).

К 1-2 мл раствора Н2О2 прилейте несколько капель разбавленной серной кислоты, 2 мл эфира и сильно взболтайте. Затем прибавьте несколько капель раствора K2Cr2O7 или K2CrO4. Смесь осторожно перемешайте. Объясните окраску эфирного слоя, постепенное изменение окраски водной фазы и выделение газа. Напишите уравнение реакции.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Постройте графики зависимости атомных и ионных радиусов, энергии ионизации от порядкового номера элементов подгруппы хрома. Объясните ход кривых. Какие степени окисления проявляют Cr, Mo и W? Как в ряду Cr - Mo - W изменяется способность элементов переходить в состояние высшей степени окисления?

2. Объясните характер изменения энтальпии плавления и возгонки, температур плавления и кипения металлов в ряду Cr – Mo - W.

3. Какими способами получают Cr, Mo и W в промышленности и лаборатории?

4. Приведите уравнения полуреакций и стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в кислой среде для систем Cr3+/Cr, MoO42-/Mo и WO42-/W. Как изменяется химическая активность металлов в ряду Cr - Mo - W и чем это объясняется? В обоснование ответа приведите примеры реакций.

5. Какое координационное число характерно для Cr (II)? Приведите электронные конфигурации комплексов Cr(OH2)62+ и Cr(NH3)62+. Определите какие это комплексы - высокоспиновые или низкоспиновые, пара- или диамагнитные.

6. При химическом анализе, например, с помощью ионов Ag+ в дигалидах молибдена и вольфрама (MoCl2, MoBr2, MoJ2и WCl2, WBr2, WJ2) в отличие от CrCl2 обнаруживаются не все ионы галогена, отвечающие составу дигалида. Как объяснить различие структур дигалидов хрома и дигалидов Мо и W?

7. В какой форме ионы Cr3+ существуют в кислом и щелочном растворах. Приведите уравнения реакций, характеризующих кислотно-основные свойства гидроксида хрома (III).

8. Почему прокаленный Cr2O3 химически менее активен, чем свежеполученный Cr(OH)3?

9. Напишите уравнение реакции получения и гидролиза хромата (III) натрия.

10. Сравните степень гидролиза солей хрома (II), (III) и хромита.

11. Почему при постепенной замене молекул NH3 молекулами Н2О окраска комплексов хрома (III) изменяется от желтой к фиолетовой.

12. Известны три изомера состава CrCl3⋅6H2O. Один изомер фиолетового цвета, два других - зеленого цвета различных оттенков. При действии на растворы фиолетового, светло-зеленого и темно-зеленого изомеров раствором AgNO3 в осадок выделяются соответственно 3, 2 и 1 моль AgCl, в расчете на 1 моль соответствующих кристаллогидратов. Укажите тип изомерии, состав внутренней и внешней сфер изомеров.

13. Какие соединения образуются в системе KCl – CrCl3? Составьте уравнение реакций. Опишите строение обнаруженных в системе KCl – CrCl3 комплексов.

14. Вычислите изменение энергии Гиббса термического разложения CrO3, MoO3, WO3 при стандартных условиях. Как изменяется термическая устойчивость и окислительная активность в ряду CrO3 – MoO3 – WO3?

15. Какие свойства хромовой смеси позволяют использовать ее для удаления органических загрязнений?

16. В 500 мл воды при 18оС растворяется 0.0166 г Ag2CrO4. Чему равно произведение растворимости этой соли?

1. Составьте уравнение возможных реакций по следующим схемам:

а) Cr → [Cr(H2O)6]3+ → Cr2O72- → CrO42- → Cr2O72- → [Cr(H2O)6]3+;

б) Cr2O3 → K2CrO4 → K2Cr2O7 → [Cr(H2O)6]3+ → [Cr(OH)6]3- → CrO42-;

в) Сr+6 → Cr+3 → Cr+2 → Cr

**МАРГАНЕЦ**

**Программа**

Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений марганца (II), (III), (IV), (VI) и (VII). Окислительно-восстановительные превращения соединений марганца в различных средах. Сравнение комплексообразующей способности марганца и хрома.

Марганец Mn – серебристо-белый, твердый, тугоплавкий металл. Он не окисляется на воздухе даже при нагревании, что объясняется образованием защитной пленки Mn2O3. Не реагируя с газообразным водородом и кислородом, марганец при повышенных температурах взаимодействует с галогенами.

Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения Mn (II). Единственный устойчивый в водных растворах катион марганца [Mn(OH2)6]2+ имеет, как и Cr (III), электронную конфигурацию d5 и является неискаженным октаэдром. Аквакомплекс [Mn(OH2)6]2+ входит во многие кристаллогидраты, выпадающие из растворов хорошо растворимых солей: [Mn(OH2)6]Cl2, [Mn(OH2)6](NO3)2, [Mn(OH2)6]SO4⋅H2O и др. Из растворов этих солей под действием соответствующих анионов выпадают малорастворимые соли, содержащие Mn2+: белые карбонат MnCO3, ортофосфаты Mn3(PO4)3 и (NH4)MnPO4, телесного цвета сульфид MnS.

Одна или две молекулы воды аквакомплекса [Mn(OH2)6]2+ могут замещаться в растворах многими монодентатными лигандами с образованием непрочных комплексов. Таковы растворимые [Mn(OH2)5Cl]+, [Mn(OH2)5NH3]2+, [Mn(OH2)4SO4] и др. Умеренно прочные комплексы с Mn2+ образуют полидентатные лиганды: этилендиамин, оксалат-ион, этилендиаминтетраацетат-ион.

Из растворов солей, содержащих Mn2+, под действием NH4OH и щелочей выпадает белый студенистый осадок гидроксида Mn(OH)2:

[Mn(OH2)6]2+ + 2OH- → Mn(OH)2 +6H2O

бледно-розовый

Mn(OH)2, в отличие от [Mn(OH2)6]2+, легко окисляется кислородом:

2Mn(OH)2 + O2 + (2n-1)H2O → 2MnO2⋅nH2O

Продуктом этой реакции является гидроксид марганца (IV) переменного состава. Безводный MnO2 – широко применяемый окислитель. Лишь MnO2⋅nH2O и MnO2 – устойчивые соединения со степенью окисления марганца +4.

Соединения Mn+3 и Mn+5 в водных растворах неустойчивы. Катион [Mn(OH2)6]3+ окисляет воду, образуя [Mn(OH2)6]2+ и кислород:

4[Mn(OH2)6]3+ + 2H2O = 4[Mn(OH2)6]2+ +4Н+ + О2

Сплавлением MnO2 с гидроксидом калия в присутствии окислителей получают манганаты – соли кислоты Н2MnО4, в которой степень окисления марганца равна +6.

Сильные окислители превращают манганаты в соли марганцевой кислоты НMnО4 – перманганаты. Перманганат калия КMnО4 – наиболее широко применяемая соль марганцевой кислоты. Кристаллизуется он в виде красивых темно-фиолетовых, почти черных призм, умеренно растворимых в воде. Растворы КMnО4 имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях – фиолетовый цвет, свойственный ионам MnО4-. Как и все соединения марганца со степенью окисления +7, перманганат калия – сильный окислитель. Он легко окисляет многие органические вещества, превращает соли железа (II) в соли железа (III), сернистую кислоту окисляет в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т.д.

Вступая в окислительно-восстановительные реакции, КMnО4 (ион MnО4-) может восстанавливаться в различной степени. В зависимости от *рН* среды продукт восстановления может представлять собою ион Mn2+ (в кислой среде), MnО2 (в нейтральной, слабо кислой или слабо щелочной среде) или ион MnО42- (в сильно щелочной среде).

При нагревании в сухом виде перманганат калия уже при температуре около 200оС разлагается согласно уравнению:

КMnО4 = К2MnО4 + MnО2 + О2↑

Этой реакций иногда пользуются в лаборатории для получения кислорода.

Соответствующая перманганатам свободная марганцевая кислота НMnО4 в безводном состоянии не получена и известна только в растворе. Концентрацию ее раствора можно довести до 20%. Это очень сильная кислота, в водном растворе полностью диссоциирована на ионы. Ее кажущаяся степень диссоциации в 0,1н. растворе равна 93%.

Оксид марганца (VII), или марганцевый ангидрид, Mn2O7 может быть получен действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:

2КMnО4 + H2SO4 = Mn2O7 + К2SO4 +Н2О

Марганцевый ангидрид – зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Он очень неустойчив. При нагревании или при соприкосновении с горючими веществами он со взрывом разлагается на диоксид марганца и кислород.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 11**

Соединения марганца в степени окисления +2 неустойчивы и легко под влиянием окислителей переходят в более устойчивые образования.

Опыт 1. К раствору MnSO4 прилейте небольшое количество 2н. раствора NaOH или KOH. Образовавшийся осадок вместе с раствором перемешайте и разделите на две пробирки. Одну из них поставьте в штатив и наблюдайте постепенное изменение цвета раствора, вследствие образования марганцовистой кислоты H2MnO3 под действием атмосферного кислорода

2Mn(OH)2 + O2 = 2H2MnO3 = 2MnO2 + 2H2O

В другую пробирку прилейте для ускорения окисления несколько капель бромной воды. Напишите уравнение реакции окисления гидрата закиси марганца бромной водой, пользуясь ионно-электронной схемой. Убедитесь, что H2MnO3 проявляет окислительные свойства, для чего проведите следующий опыт.

Опыт 2. В пробирку с осадком, полученным в опыте 1 после окисления бромной водой, прилейте 2н. растворы H2SO4 и FeSO4. Схема реакции:

MnO2 + Fe2+ → Mn2+ + Fe3+

Напишите полное уравнение реакции. Пользуясь величиной окислительных потенциалов, подтвердите возможность этой реакции. Сделайте вывод о свойствах соединений марганца со степенью окисления +2 и +4, подтверждая их выполненными опытами. Проделайте еще один опыт, связанный с окислением марганца со степенью +2 до +7.

Опыт 3. В пробирку возьмите раствор сульфата марганца, добавьте туда раствор персульфата аммония (NН4)2S2О8, небольшое количество 2н. раствора серной кислоты, несколько капель раствора АgNО3 (для ускорения реакции) и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте красно-фиолетовую окраску раствора.

Схема реакции: Мn2+ + S2О82- → МnО4- + 2SО42-

Напишите молекулярное уравнение реакции.

Опыт 4. Получение и свойства манганата (**ТЯГА!**).

В соответствии с электронной структурой атома, соединения марганца в степени окисления +6 менее устойчивы, чем в степени окисления +7. Поэтому манганаты, как неустойчивые соединения, синтезируют непосредственно перед проведением опыта.

а) В тигель (железный) поместите 0.5 г хлората калия, 1г твердого гидроксида калия, последний брать щипцами. Смесь осторожно расплавьте на пламени горелки. Затем внесите 1г МnО2 и продолжайте нагревание, помешивая расплав железной проволокой, до появления зеленого окрашивания. По охлаждении расплава растворите его в 8-10 мл воды. Напишите уравнение этой реакции, пользуясь методом электронно-ионного баланса.

б) Полученный в опыте 4а) зеленый раствор разлейте в три пробирки. В первую прибавьте несколько капель хлорной воды, во вторую – несколько капель раствора сернистой кислоты, а в третью – 2н. раствора серной кислоты до изменения цвета раствора во всех случаях. Напишите соответствующие уравнения реакций и подберите к ним коэффициенты, пользуясь следующими электронно-ионными схемами:

а) МnО42- + Сl2 → МnО4- + 2Сl-

б) МnО42- + SО32- → Мn2+ + SО42-

в) МnО42- → МnО2 + МnО4- + Н2О

Отметьте, какие свойства (восстановителя или окислителя) проявляет манганат в реакциях а) и б). Обратите внимание на то, что в реакции в) один ион MnO42- - окислитель, а другой ион MnO42- - восстановитель. Это - реакция самоокисления - самовосстановления или диспропорционирования.

Опыт 5. Окислительные свойства перманганата.

Все соединения, в которых марганец находится в высшей степени окисления, являются очень сильными окислителями. Наибольшей окислительной способностью обладает перманганат - ион MnO4-. Нормальный окислительный потенциал Ео системы:

MnO4-,8H+/Mn2+,4H2O

равен + 1.51В.

а) Налейте в пробирку небольшое количество растворов KМnO4 и 2н. H2SO4, затем прибавьте по каплям раствор FeSO4 до обесцвечивания перманганата. Напишите уравнение реакции.

б) Восстановителем для перманганат - иона могут быть ионы Mn2+. Убедитесь в этом на опыте. Налейте в пробирку растворы KМnO4 и MnSO4. Напишите уравнение реакции, пользуясь электронно-ионной схемой: MnO4- + Mn2+ → MnO2.

в) Продукты восстановления иона MnO4- различны и зависят от *рН* раствора. Так, в кислых растворах при *рН* в интервале от 1 до 5 ион MnO4- восстанавливается до иона Mn2+. В нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворах, т.е. в интервале *рН* от 5 до 9, ион MnO4- восстанавливается с образованием MnO2. В сильнощелочных растворах при *рН* = 9 и более MnO4- восстанавливается до MnO42-.

Налейте в три пробирки раствор КМnO4. В одну из них добавьте такое же количество 2н. раствора H2SO4, в другую – воды, в третью – небольшое количество концентрированного раствора NaOH. Во все пробирки прибавьте раствор Na2SO3.

Напишите уравнения протекающих реакций и расставьте коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами. Объясните возможность протекания этих реакций, используя нормальные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем.

Сделайте вывод о свойствах соединений марганца в высших степенях окисления.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1.Какие элементы являются аналогами марганца? Дайте общую характеристику подгруппы марганца.

2. Дать характеристику восстановительной способности ионов Mn2+ и окислительной способности ионов MnO4-.

3. Сравнить окислительно-восстановительные свойства солей Mn(II) и Cr(II).

4. Написать формулы всех оксидов марганца и определить в них степень окисления марганца.

5. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду оксидов марганца от МnО до Мn2О7? Чем это можно объяснить?

6.Какие из соединений, МnСl2, Мn(ОН)2, МnS, МnSО4, во влажном состоянии неустойчивы на воздухе? Что с ними происходит? Напишите уравнение реакций.

7. Какие соединения марганца можно применить для получения хлора из хлоридов и какое из них расходуется в меньшем количестве?

8. Как получить закись марганца из перманганата калия или диоксида марганца?

9. Какое соединение марганца называется манганатом? Написать уравнение реакций образования манганата калия, протекающих при температуре > 350оС

МnО2 + КОН + О2 →

МnО2 + КОН + КNО3 →

МnО2 + КОН + КСlО3 →

10. Подобрать коэффициенты и написать уравнения реакций:

K2MnO4 + H2SO4 →

К2MnО4 + Н2С2О4 + Н2SО4 →

К2MnО4 + Н2S + Н2SО4 →

К2MnО4 + Н2С2О4 (недостаток) →

К2MnО4 + Н2С2О4 (большой избыток) →

К2MnО4 + С2Н5ОН + Н2SО4 →

К2MnО4 + Н2SО4 →

Какие изменения в растворах наблюдаются в каждом случае? На какие свойства манганата указывают эти реакции? Можно ли манганат полностью окислить в перманганат? Напишите уравнения реакций.

11. Напишите уравнения реакций:

КМnО4 + Na2SO3 + H2SO4 →

КМnО4 + C2H5OH + H2SO4 → CH3COOH + …

КМnО4 + H2S + H2SO4 → S + …

КМnО4 + MnSO4 + H2O →

КМnО4 + H2C2O4 + H2SO4 →

КМnО4 + C6Н12O6 + КОН →

Какие происходят изменения в окраске растворов?

12. Как можно получить марганцовый ангидрид? Какими свойствами обладает это соединение? Что может произойти при взаимодействии КМnО4 с 96%-ным раствором серной кислоты?

13. Сравните свойства кислородных соединений элементов подгруппы марганца.

14. Объясните, почему хлорная и марганцовая, кислота относятся к числу сильных кислот? Какова их прочность.

15. Какой объем оксида серы (IV) при 20оС и 100 кПа нужно пропустить через 100 мл 0,1н. раствора КМnО4, чтобы перманганат калия полностью обесцветился?

16. На титрование 18 мл 0,1211н. раствора щавелевой кислоты пошло 15,15 мл раствора перманганата калия. Вычислить нормальность и титр последнего.

17. Что происходит при длительном хранении растворов перманганата калия при разных рН? Ответ проиллюстрировать.

**ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ**

**Программа**

Толкование горизонтальных аналогий. Основные валентные состояния железа, кобальта и никеля, взаимные переходы между ними. Комплексные соединения, их значение, координационные числа, строение, сравнительная устойчивость, образование и разрушение, окислительно-восстановительные превращения и смена лигандного окружения, аналитические реакции.

Железо, кобальт и никель: простые вещества, свойства. Нахождение в природе, перерабока руд. Сплавы. Коррозия.

Устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений железа (II), (III) и (VI). Соли, ферриты, гидролиз. Ферраты. Сравнение окислительно-восстановительных свойств соединений двухвалентных и трехвалентных железа, кобальта и никеля.

Карбонилы переходных металлов, строение, свойства. Карбонильная очистка металлов. Металлоцены.

Сравнение химии железа, кобальта и никеля с химией платиновых металлов.

Химически чистое **железо** - блестящий серебристо-белый, мягкий и ковкий металл. Металлическое железо имеет четыре аллотропные модификации: *α*-, *β*-, *γ*- и *δ*-формы. *α*-Железо является ферромагнетиком. В *α*-форме существуют микроскопические области, домены, в которых магнитные моменты неспаренных электронов всех атомов ориентированы одинаково. В ненамагниченном *α*-железе суммарные магнитные моменты различных доменов расположены неупорядоченно, хаотично. Но, оказавшись во внешнем магнитном поле, эти моменты стремятся принять направление поля, и железо намагничивается.

*α*-, *β*- и *δ*-Формы железа имеют кубические объемно- центрированные решетки, лишь немного различающиеся своими межатомными расстояниями, *α*-форма при 769оС переходит в *β*-форму. При этом домены разрушаются, и магнитные свойства железа почти исчезают. *γ*-Железо имеет гранецентрированную решетку. *α*-, *β*-, *γ*- и *δ*-Формы имеют свои интервалы термодинамической устойчивости:



При обычных температурах железо является средним по химической активности металлом. Оно лишь медленно взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, образуя ржавчину FeO(OH). При нагревании до 200оС оно покрывается защитной оксидной пленкой. При сильном же нагревании его реакционная способность резко возрастает, и оно энергично вступает в реакции окисления с галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием, образуя, в зависимости от условий, бинарные соединения различного состава.

Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения Fe (III), несколько меньшей - Fe (II). Устойчивость степеней окисления железа сильно зависит от природы координированных им лигандов. На этом основано действие многих железосодержащих ферментов и молекул - переносчиков кислорода.

В аквакомплексе [Fe(OH2)6]2+ атом железа имеет электронную конфигурацию *d6*.Этот комплекс содержится в кристаллогидратах многих солей Fe2+, имеющих светло-зеленую окраску различных оттенков: [Fe(OH2)6](NO3)2, [Fe(OH2)6]Cl2, [Fe(OH2)6]Br2, [Fe(OH2)6](ClO4)2. Устойчивый в водных растворах катион Fe2+ образует комплексы со многими моно-, би- и полидентатными лигандами.

Замещение молекул Н2О на другие лиганды часто повышает окислительно-восстановительную устойчивость Fe2+ в воде. Так, сульфат железа (II), **железный купорос** FeSO4⋅7H2O и **соль Мора** (NH4)2Fe(SO4)2⋅6H2O в водных растворах достаточно устойчивы к окислению кислородом воздуха, так как сульфат-ион SO42- входит в координационную сферу Fe2+. Большинство комплексов Fe2+ в водных растворах лабильно, т.е. легко обмениваются лигандами с частицами раствора, но известны и инертные комплексы с *π*-донорными лигандами. Очень прочным и инертным комплексом Fe2+ является гексацианоферрат (II) [Fe(CN)6]4-, широко применяемый в виде соли К4[Fe(CN)6].

Некоторые соли Fe (II) с двух- и трехзарядными анионами не содержат кристаллогидратной воды и плохо растворимы. Таковы карбонат FeCO3, оксалат FeC2O4, сульфид FeS, ортофосфат Fe3(PO4)2. К числу малорастворимых соединений Fe2+ относится и гидроксид Fe(OH)2, выпадающий из растворов [Fe(OH2)6]2+, начиная с *рН=* 10, в виде белого хлопьевидного осадка. Этот осадок быстро окисляется кислородом воздуха в Fe(OH)3 и вследствие этого меняет окраску сначала на грязно-зеленую, а затем на бурую.

Аквакомплекс [Fe(OH2)6]2+ и другие комплексы Fe2+ являются в водных растворах восстановителями. Так как октаэдрические координационные сферы одинаково характерны и для Fe (II) и для Fe (III), окисление не сопровождается перестройкой этих сфер. Но электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар Fe3+/Fe2+ существенно зависят от природы координированных лигандов. Соответственно для окисления Fe2+ в Fe3+, в зависимости от состава внутренней координационной сферы, необходимы окислители разной силы.

Аквакомплекс железа (III) [Fe(OH2)6]3+ содержит атом железа с электронной конфигурацией *d5* и имеет геометрию правильного октаэдра. Он входит в состав таких кристаллогидратов, как [Fe(OH2)6](NO3)3, [Fe(OH2)6](ClO4)3, **железные квасцы** с общей формулой MFe(SO4)2⋅12H2O и ряд других. Комплексные соединения катиона Fe3+ из-за большего заряда этого катиона значительно устойчевее в водных растворах, чем комплексы Fe2+. Как и Fe2+, катион Fe3+ образует комплексные соединения со многими аминокислотами. Его координационная сфера чаще всего имеет октаэдрическую геометрию и высокую лабильность.

Катион [Fe(OH2)6]3+ очень легко гидролизуется. Поэтому водные растворы солей Fe3+ подкисляют, чтобы подавить гидролиз и избежать выпадения Fe(OH)3.

Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы, комплексы, служащие для переноса электронов, металлопротеины, являющиеся переносчиками кислорода. Наиболее известен из них гемоглобин.

**Кобальт** Со - серо-стальной металл, по физическим свойствам мало отличающийся от железа. Как и железо, он обладает ферромагнетизмом.

При умеренном нагреве он стоек на воздухе вследствие образования оксидной пленки. С повышением температуры химическая активность кобальта возрастает. Синтезом из простых веществ при различных температурах можно получать галогениды CoF3, CoF2, CoCl2, CoBr2, CoI2, оксиды СоО, Со3О4 и СоО2, сульфиды, нитриды, карбиды и другие бинарные соединения.

В устойчивых соединениях кобальт имеет степени окисления +2 и +3.

В водных растворах термодинамически устойчив катион [Co(OH2)6]2+, имеющий электронную конфигурацию *d7* и геометрию правильного октаэдра. Этот катион входит в состав ряда кристаллогидратов: [Co(OH2)6]SO4⋅H2O, [Co(OH2)6](NO3)2, [Co(OH2)6](ClO4)2, которые благодаря ему имеют розовый или красный цвет. Эта окраска с различными оттенками свойственна также тем комплексным соединениям Со2+, в которых он координирует донорные атомы О или N. Таковы, например, умеренно прочные в водных растворах комплексы с NH3.

В кристаллических солях в координационную сферу Со (II) часто входят анионы.

При *рН=* 6 из водных растворов солей Co (II) начинает выпадать гидроксид Co(OH)2 розового цвета. Он растворяется в присутствии NH3, образуя комплекс [Co(NH3)6](OH)2.

Аквакомплекс [Co(OH2)6]3+ является сильным окислителем и медленно окисляет воду. Но в многочисленных комплексных соединениях способность Со (III) окислять воду утрачивается, хотя одна или несколько молекул Н2О могут входить в координационную сферу этого катиона. Комплексы Со (III) обладают рядом особенностей. Они не только термодинамически прочны в водных растворах и имеют высокие константы устойчивости, но и очень медленно обменивают лиганды.

Кобальт образует каталитически активные центры многих ферментов, необходимых для синтеза ДНК и метаболизма аминокислот.

Некоторые его комплексы с белками являются переносчиками молекулярного кислорода. Он содержится в витамине В12, который участвует в синтезе гемоглобина и других метаболических процессах.

**Никель** Ni - серебристо-белый с желтоватым оттенком, обладающий сильным блеском, ферромагнитный, пластичный металл. Очень устойчив к действию воздуха и влаги, так как покрывается защитной пленкой. При высоких температурах реагирует со многими окислителями.

При обычных условиях устойчивыми являются соединения, в которых степень окисления никеля равна +2.

Среди двухзарядных катионов 3*d*-металлов Ni2+ обладает наименьшим радиусом и наибольшей энергией стабилизации октаэдрических комплексов. Для него характерно образование термодинамически устойчивых и лабильных комплексов с разнообразными по геометрии координационными сферами. Наиболее многочисленными среди них являются октаэдрические.

Аквакомплекс [Ni(OH2)6]2+ содержит атом никеля с электронной конфигурацией *d8* и существует в водных растворах Ni(ClO4)2, Ni(NO3)2, NiSO4, а также в их кристаллогидратах [Ni(OH2)6](ClO4)2, [Ni(OH2)6](NO3)2, [Ni(OH2)6]SO4. Прочные в водных растворах октаэдрические комплексы образуются катионом Ni2+ с N- и О-донорными би - или полидентатными лигандами. В водных растворах устойчивы [Ni(С2О4)3]4-, [Ni(NH3)6]2+ и ряд других комплексов. Многочисленные комплексы образуются катионом Ni2+ с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими биологически активными соединениями, имеющими N- или О-донорные группы. В водной среде эти комплексы часто обладают большой устойчивостью.

Из растворов, содержащих катион [Ni(OH2)6]2+, при *рН* = 6 выпадает гидроксид Ni(OH)2:

[Ni(OH2)6]2+ + 2ОН- → Ni(OH)2↓ + 6Н2О

ярко-зеленый яблочно-зеленый

Он хорошо растворяется при добавлении в раствор аммиака и других комплексообразующих лигандов.

Никель стимулирует синтез аминокислот в клетке, ускоряет регенерацию белков плазмы крови, нормализует содержание гемоглобина у больных.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 12**

Опыт 1. Возьмите по 2 мл растворов солей железа (II), кобальта (II), никеля (II) одинаковой концентрации. В пробирку с раствором соли железа (II) добавьте 1 мл бензола или хлороформа для предохранения иона Fe2+ от действия кислорода воздуха. Осадите в каждом из растворов соответствующий гидроксид при помощи NaOH. Отметьте цвет осадков. Отделите часть осадков и испытайте их на растворимость в кислотах и в избытке щелочи. Оставшуюся часть осадков сохраните для следующих опытов.

Опыт 2. К растворам солей, указанных в опыте № 1, прилейте раствор гексациано(II)феррата калия K4[Fe(CN)6]; наблюдайте образование комплексных соединений. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 3. Получение железоаммонийных квасцов.

Приготовьте две пробирки. В одной при нагревании растворите 2 г сульфата железа (III) в 1 мл воды, в другой - 1 г сульфата аммония в 1 мл воды. Растворы смешайте и охладите под струей холодной воды, при этом наблюдайте кристаллизацию железоаммонийных квасцов белого цвета. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Гидроксиды типа Э(ОН)2, полученные в опыте № 1, переведите с помощью описанных ниже методик в состояние Э(ОН)3, а именно: с осадка гидроксида железа Fe(OH)2 слейте бензол (хлороформ) и оставьте на некоторое время на воздухе.

К гидроксидам кобальта и никеля прилейте по 1 мл 3%-ного раствора Н2О2. Наблюдайте изменение цвета гидроксида кобальта Со(ОН)2 в связи с переходом в состояние со степенью окисления +3.

В отдельной пробе прилейте к гидроксиду никеля Ni(OH)2 более сильный окислитель - бромную воду. Наблюдается ли изменение цвета осадка? Что можно сказать об изменении устойчивости степени окисления переходного элемента в ряду Fe(OH)2 - Co(OH)2 - Ni(OH)2.

Опыт 5. 1 г железа в виде порошка растворите при нагревании в 5 мл 15-20%-ного раствора серной кислоты. Кислый раствор отфильтруйте и дайте охладиться; затем в течение 15 мин пропускайте через него ток H2S. Для удаления запаха H2S жидкость нагревайте 1 час на водяной бане, непрерывно пропуская над ней ток СО2 для избежания окисления Fe2+ в Fe3+. В полученный таким образом раствор FeSO4 прилейте 2-3 мл ацетона для того, чтобы понизить растворимость соли. При этом будет кристаллизоваться FeSO4⋅7H2O, для которого характерна серо-зеленая окраска. Хранить FeSO4⋅7H2O следует в инертной атмосфере.

Опыт 6. К раствору соли Fe (III) прилить раствор соли K4[Fe(CN)6]. К раствору соли Fe (II) прилить раствор соли K3[Fe(CN)6]. Имеются ли отличия в окраске осадков? Написать уравнения реакций.

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Как можно получить соединения закиси железа? Какие труднорастворимые соли железа (II) известны?
2. Будет ли осаждаться FeS при действии сероводорода (раствора сульфида натрия) на раствор FeSO4?
3. Как получается хлористое и хлорное железо?
4. Как перевести соединения Fe (II) в соединения Fe (III) и наоборот?
5. Почему не существуют иодид и цианид железа (III)?
6. Могут ли в водном растворе сосуществовать Fe3+ и Sn2+? Fe2+ и MnO4-? Fe2+ и Cr2O72-?

7. Как получаются ферриты, ферраты? Какими свойствами они обладают?

8. Какие соли наиболее гидролизованы: FeSO4 или Fe2(SO4)3, ферриты или ферраты?

9. Напишите уравнения реакций:

FeSO4 + NH3 (в водном растворе, на воздухе) →

FeSO4 + HNO3 →

FeS2 + HNO3 →

FeCl2 + Na2CO3 →

FeCl3 + H2O + Na2CO3 →

FeCl3 + H2S (в водном растворе) →

FeCl2 + (NH4)2S →

FeCl3 + (NH4)2S →

FeCl3 + KJ →

FeCl3 + NH4SCN→

FeCl3 + KOH + Br2 →

Na2FeO4 + H2SO4 →

Na2FeO4 + CO2 (в водном растворе) →

Na2FeO4 + NH3 (в водном растворе) →

Na2FeO4 + MnSO4 + HNO3 →

10. Разложение нитрата кобальта может происходить по следующей схеме:

Co(NO3)2 → Co3O4 + NO2 + O2.

Как доказать, что в образовавшемся оксиде атомы кобальта имеют разные степени окисления?

11. Напишите уравнения реакций:

CoCl2 + K2S2O8 + KOH (в водном растворе) →

СоCl2 + NH3 + H2O + O2 →

NiCl2 + NH3 + H2O + O2 →

CoCl2 + KNO2 + CH3COOH →

СoCl2 + KCN (избыток, в водном растворе) →

Co3O4 + HCl →

Co3O4 + H2SO4 →

Ni(OH)3 + HCl (конц.) →

Ni(OH)3 + H2SO4 →

NiSO4 + NaOH + CaOCl2 →

Co(OH)2 + H2O2 →

12. Комплексные соединения кобальта, никеля и железа.

а) Напишите уравнения реакций:

Fe(CO)5 + H2SO4 →

K4[Fe(CN)6] + KMnO4 (в водном растворе) →

K3[Fe(CN)6] +KI →

[Co(NH3)6]Cl2 + O2 + NH4Cl →

[Ni(NH3)6]Cl2 + KCN →

б) Напишите названия комплексных соединений: K4[Fe(CN)6], K3[Fe(CN)6], K4[CoF6], K3[CoF6], [Co(NH3)6]Cl2, [Co(NH3)6]Cl3, [Ni(NH3)6]Cl2, K2[Ni(CN)4], Fe(CO)5, Ni(CO)4, Co2(CO)8, H[Co(CO)4], K2[NiCl4].

К какому классу комплексных соединений их можно отнести?

в) Рассмотрите строение комплексов с позиций метода валентных связей; напишите схему распределения электронов, обуславливающих связь центрального атома и лигандов по орбиталям (ячейкам).

г) Какой тип гибридизации орбиталей осуществляется при образовании этих комплексов? Какой пространственной конфигурации это соответствует?

д) Чем объясняется, что «красная кровяная соль» более ядовита, чем «желтая кровяная соль»?

13. Сравнить устойчивость и магнитные моменты тетрахлороникколата (II) и тетрацианоникколата (II), гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III).

14. Вычислить концентрацию ионов Со3+ в 0,1 М водном растворе хлорида гексамминкобальта (III).

15. Определить направление протекания в водном растворе реакции

[Ni(H2O)6]2+ + 6 NH3 ⇔ [Ni(NH3)6]2+ + 6 H2O

при некоторой температуре, если при этой температуре стандартная энтальпия реакции равна -79 кДж/моль, а стандартная энтропия составляет -92 Дж/моль⋅К.

16. Определить направление протекания в водном растворе в стандартных условиях реакции

[Co(NH3)6]3+ + 6 CN- ⇔ [Co(CN)6]3- + 6 NH3

**МЕДЬ, СЕРЕБРО**

**Программа**

Сравнение со щелочными металлами. Простые вещества, электрохимическая активность, свойства, применение. Переработка природного сырья. Основные валентные состояния.

Соединения одновалентных меди, серебра и золота, устойчивость, комплексы, строение, свойства. Аналитические реакции на альдегиды: реакции Фелинга и серебряного зеркала.

Соединения меди (II), сравнение с соединениями меди (I). Комплексные соединения, строение, свойства. Эффект Яна-Теллера. Аналитические реакции. Иодометрическое определение меди в водных растворах.

Химия серебра. Серебрение. Фотография. Переработка серебряных отходов.

Медь Cu *3d104s1* и серебро Ag *4d105s1* являются полными электронными аналогами, т.е. на внешнем и предвнешнем уровнях элементы содержат одинаковое число электронов. В своих периодах Cu и Ag являются девятыми по счету *d*-элементами. Электронная конфигурация элементов *(n-1)d10ns1* (*n* - главное квантовое число последнего энергетического уровня) возникла за счет провала одного из *ns2*электронов на *(n-1)d* - энергетический уровень. В зависимости от условий и вида лигандов, один или два *d*-электрона, наряду с *ns1* электронами, принимают участие в образовании химической связи. (Сколько электронов у Cu и Ag и почему?).

Cu и Ag, как и соответствующие *s*-элементы I группы, имеют на внешнем энергетическом уровне *ns1*-электрон, проявляют валентность I. С типичными неметаллами образуют химические соединения тех же составов, что и *s*-элементы, например ЭHal, Э2O, Э2S. (Э - Cu, Ag; *ns1*-элементы). В этом и заключается основное сходство Cu и Ag с *s*-элементами. Имеются и заметные различия: в электронном строении, проявляемых валентностях, величине радиусов атомов и ионов, электроотрицательностях элементов, в свойствах соединений одинакового формульного состава (дайте количественные характеристики перечисленным различиям).

Содержание элементов в земной коре составляет:

Cu - 4,7⋅10-3%, Ag - 1⋅10-5%.

Медь встречается в природе преимущественно в виде разных руд: медного блеска Cu2S, халькопирита CuFeS2, куприта Cu2O (красная медная руда), малахита, представляющего собой по химическому составу (CuOH)2CO3, или Cu(OH)2⋅CuCO3.

Cчитается рентабельной переработка руды, содержащей лишь 0,2% Cu. Основными примесями в руде являются SiO2, силикаты, а также FeS и FeS2. При пирометаллургическом способе производства после ряда промежуточных стадий образуется два жидких слоя - сверху легкий шлак, а внизу - расплав состоящий из FeS и Cu2S (штейн). Шлак сливают, а штейн переливают в конвертор. Добавляют флюс, и сбоку конвертора продувают воздух. Протекающие реакции приводят к образованию металлической меди.

2Cu2S + 3O2 = 2Cu2O + 2SO2

2Cu2O + Cu2S = 6Cu + SO2

Железосодержащий шлак отделяется от медного расплава, который еще раз переплавляют с флюсом для более глубокой очистки. Получают Cu, содержащую 99-99,6% Cu.

Более глубокая очистка достигается при электролизе медных растворов с активным медным анодом. Чистота электролизной меди 99,95-99,99% Cu.

Серебро встречается в природе как в самородном состоянии (например, на Полярном Урале), так и в виде руд. Ag2S - серебряный блеск, AgCl - роговое серебро. В небольших количествах серебро содержится также в минералах, содержащих медь, свинец, другие цветные металлы. При электролизе меди серебро скапливается в анодных шламах, откуда его и извлекают. Для выделения серебра из расплава свинца к нему добавляют цинк, который с серебром образует ряд прочных интерметаллидов Ag2Zn3, Ag2Zn5, ввиду малой плотности всплывающих на поверхность.

Медь - мягкий металл красного цвета, ρ = 8,96 г/см3, Tпл. = 1083оС. Серебро - очень мягкий, тягучий металл блестяще-белого цвета, ρ = 10,5 г/см3, Tпл. = 960оС.

Медь основной материал электротехнической промышленности. Около 50% добываемой меди идет на изготовление проводов (другой материал Al, сравните их свойства). В технике используют такие сплавы меди, как латуни, содержащие кроме меди 20-50% Zn, другие металлы, бронзы - сплавы с оловом (10-20%), бериллием, алюминием. Сплав мельхиор (68% Cu, 30% Ni, 1% Mn, 1% Fe) используется для изготовления посуды. Медный купорос применяют для борьбы с сельскохозяйственными вредителями. В Сибири в XIX-ом - начале XX-го веков была широко распространена медная посуда (чайники и самовары), что было небезопасно, поскольку соединения меди ядовиты.

Серебро является одним из лучших проводников электричества, однако провода из Ag, как правило, не изготавливают (почему?). Сплавы серебра являются основным материалом контактов, замыкающих и размыкающих электрические цепи. Серебро относится к драгоценным металлам и используется в ювелирном деле. Содержание серебра в сплавах обозначают пробой, которая показывает, сколько весовых частей серебра содержится в 1000 весовых частей сплава. Серебро является составной частью серебряно-цинковых аккумуляторов авиационной и космической техники.

Медь и серебро проявляют каталитическую активность в органических синтезах.

В сухом воздухе медь медленно чернеет (почему?), во влажном зеленеет, покрываясь основной солью (CuOH)2CO3 зеленого цвета.

2Cu + O2 + H2O + CO2 = (CuOH)2CO3

Соляная и разбавленная серная кислоты на медь не действуют. Концентрированная серная кислота, окислителем в которой является ион SO42-, взаимодействует с медью по реакции

Cu + 2H2SO4 = CuSO4 + SO2 + H2O

В азотной кислоте, в которой окислителем является анион NO3-, медь растворяется на холоду.

Cu + 4HNO3 = Cu(NO3)2 + 2NO2 + 2H2O

Приведенная реакция используется для экспресс-идентификации азотной кислоты. Если при контакте меди с неизвестным раствором выделяется бурый газ, то, следовательно, в состав раствора входит азотная кислота.

Серебро на воздухе не окисляется даже в расплавленном состоянии. Все же при 700-800оС в серебре растворяется небольшое количество кислорода, что вызывает ухудшение механических свойств образцов, закаленных от этих температур. При более низких температурах растворимость кислорода снижается. Разбавленные серная и соляная кислоты на серебро не действуют. В азотной кислоте серебро растворяется (желателен нагрев) с образованием AgNO3. Раствор AgNO3 оставляет на поверхности кожи темные пятна. Работать с ним нужно только в резиновых перчатках.

В соединениях с неметаллами отдача *ns1-*электрона приводит к проявлению Cu и Ag степени окисления +1. При этом элементы приобретают электронную конфигурацию *(n-1)d10*. Это состояние элементов отличает наличие заполненных *d*-орбиталей, которые способны выступать донором электронной пары, а также свободных одной *s-* и трех *р-*орбиталей, способных выступать в качестве акцепторов электронных пар.

Степень окисления +1 наиболее характерна для серебра и в меньшей степени для меди. Бинарные соединения Cu (I) и Ag (I) - твердые солеподобные, в большинстве своем нерастворимые вещества. Соединения Ag (I) образуются при непосредственном взаимодействии веществ, например

2Ag + S = Ag2S

2Ag + Cl2 = 2AgCl

В случае меди взаимодействие протекает с образованием одно- и двухвалентных производных. Устойчивость галогенидных соединений меди в ряду CuCl - CuBr - CuI возрастает. Соединения Cu2-хS, Cu2-хSe, Cu2-хTe, Ag2-хS, Ag2-хSe, Ag2-хTe могут быть получены при непосредственном взаимодействии элементов в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Соединения не существуют в виде строго стехиометрических составов с соотношением металл : халькоген = 2:1. Если даже шихта будет иметь стехиометрический состав, то в процессе синтеза часть металла выделится в виде простого вещества. При этом соответствующее количество атомов Cu или Ag перейдут в двухвалентное состояние. Недостаток атомов металла от стехиометрического количества может достигать 20%, в связи с чем состав соединений и описывается формулой A2-хX (A = Cu, Ag; X = S, Se, Te) х = 0 - 0,2. В пределах описываемых областей, которые называются твердыми растворами, фазы сохраняют присущую им структуру и однофазны. Cоответствующие оксидам Сu2O и Ag2O гидроксиды ЭОН неустойчивы. При попытке их получения по ионным реакциям выделяются оксиды.

2AgNO3 + 2NaOH = Ag2O + 2NaNO3 + H2O

Для Cu (I) и Ag (I) аквакомплексы малоустойчивы и кристаллогидраты не характерны, но устойчивы амминокомплексы типа [Cu(NH3)2]+ и [Ag(NH3)2]+. Большинство соединений Cu (I) и Ag (I) растворимы в присутствии аммиака.

CuCl + 2H3N = [Cu(NH3)2]Cl

Ag2O + 4H3N + H2O = 2[Ag(NH3)2]OH

Гидроксиды [Cu(NH3)2]ОН и [Ag(NH3)2]OH существуют в водных растворах и по силе приближаются к щелочам (почему?). Из других комплексов Cu (I) и Ag (I) устойчивы цианидные производные [Cu(CN)2]- Кнест. = 10-16, [Ag(CN)2]- Кнест. = 8⋅10-22, галогенокомплексы [CuCl2]- Кнест. = 2,9⋅10-6, [CuBr2]- Кнест. = 1,2⋅10-6, [CuI2]- Кнест. = 1,4⋅10-9.

Большинство соединений Cu (I) окисляется кислородом воздуха

4СuCl + O2 + 4HCl = 4CuCl2 + 2H2O

Характерны также реакции диспропорционирования.

2CuCl ⇔ Cu + CuCl2

Соединения Cu (I) и Ag (I) распадаются при действии температуры или света, поэтому их хранят в темных банках и прохладных местах.

Степень окисления +2, прежде всего, характерна для меди, для серебра (II) известны лишь единичные соединения. Производные Cu (II), в общем, термически более устойчивы, чем производные Cu (I). Галогенидные соединения меди термически диссоциируют только вблизи температур плавления. CuI2 неустойчив. При попытке получения его в растворе он разлагается по окислительно-восстановительной реакции:

2Cu2+ + 4I- = 2CuI + I2

Известны и кристаллогидраты CuF2⋅2H2O - голубой, CuBr2⋅4H2O - зеленый.

Дифторид серебра AgF2 - сильный окислитель и фторирующий агент, взаимодействующий с водой.

6AgF2 + 6H2O = 3Ag2O + 12HF + O3

Сульфидные соединения известны только для меди. CuS *ПР* = 10-38, в процессе нагрева при 500оС разлагается на Cu2S и S. Термическое разложение соединений CuSe и СuTe протекает до Cu2X (X = Se, Te) и халькогена.

У иона Cu2+ *3d94sо4pо4dо* наличие вакантных *4s-*, *4p-* и *4d-*орбиталей, незначительный радиус иона и его заряд +2 определяют его свойства как одного из ярких комплексообразователей. Координационные числа Cu (II) равны либо 4, либо (максимум) 6.

Свойства Cu (II) проявляются и в том, что из раствора соли меди выделяются в виде кристаллогидратов. В медном купоросе голубой окраски CuSO4⋅5H2O в плоскости вокруг иона Cu (II) координированы четыре молекулы воды и две группы SO42- по оси. Пятая молекула воды играет роль мостика, объединяющего водородными связями молекулу воды в плоскости и SO42--группу. При термической обработке происходит постепенная потеря воды (какая молекула потеряется первой?). Безводный CuSO4 бесцветен. При его хранении на воздухе вещество снова приобретает голубую окраску (почему?).

В комплексе [CuCl2(H2O)2] зеленой окраски катионы Cu (II) окружены двумя молекулами воды и четырьмя анионами Cl-

Cl OH2 Cl

\ / \ ⏐ / \ /

Cu Cu Cu

/ \ / ⏐ \ / \

Cl OH2 Cl

При разбавлении раствора образуется комплекс, который имеет голубую окраску. Нитрат меди (II) образует кристаллогидрат Cu(NO3)2⋅6H2O синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, т.к. происходит его разложение

2Cu(NO3)2 → 2CuO + 4NO2 + O2

Безводный Cu(NO3)2 (сине-зеленая окраска) получают взаимодействием меди с жидким N2O4.

Для Cu (II) характерны аммиакатные комплексы. В водных растворах аммиака растворяется осадок Cu(OH)2:

Cu(OH)2 + 4NH3 + 2H2O = [Cu(NH3)4(H2O)2](OH)2

синий

Замена лигандной воды на NH3 приводит к появлению более интенсивной окраски: голубая - синяя. Цвет комплексных соединений определяется наличием полос поглощения в видимой области спектра. Такие полосы, как правило, и присутствуют в спектре комплексных соединений меди. K[CuF3] - бесцветный, K2[CuBr4] - красный, H[CuCl3]⋅3H2O - красный, Cs2[CuCl2] - оранжевый, (NH4)2[CuCl4] - желто-коричневый, H[CuBr3]⋅10H2O - черный, Cu(CH3COO)2 - зеленый.

Гидроксид Cu (II) является устойчивым соединением. Распадается лишь при нагревании на CuO и Н2О.

Гидролиз солей меди (II) сопровождается образованием малорастворимых в воде основных солей, например Cu(NO3)2⋅3Cu(OH)2, CuCl2⋅3Cu(OH)2.

Формально степень окисления +3 может быть присвоена меди в ее соединениях: диоксокупратах щелочных металлов, например LiCuO2, NaCuO2, триоксокупрате лантана LaCuO3, комплексных соединениях K3[CuF6], K[Cu(OH)4], K7[Cu(IO6)2]⋅7H2O. Известны также комплексные соединения серебра (III): K[AgF4], K6H[Ag(IO6)2]. Степени окисления в этих соединениях подсчитываются, исходя из степеней окисления О-2 и F-. Вместе с тем, математические подсчеты могут быть не вполне корректны. Проявление элементами степеней окисления +3 подразумевает то, что 3 электрона атомов участвуют в образовании химической связи, и они оттянуты к более электроотрицательным атомам кислорода и фтора. Изучение физических свойств соединений LiCuO2, LaCuO3 показало, что у атомов меди в образовании химической связи участвуют только два электрона. Это приводит к тому, что в формульной единице *р*-электрон у одного из атомов кислорода не образует электронной пары. Химическая связь оказывается валентноненасыщенной, и на атоме кислорода возникает дырка, что и обуславливает *р*-тип проводимости фаз. Таким образом, атом меди в этих соединениях проявляет степень окисления +2, а один из атомов кислорода -1. В целом сохраняется электроотрицательность формульной единицы. Валентное состояние меди и серебра во фторидных и иодатных комплексах требует еще дополнительных исследований.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 13**

Опыт 1. Получение и свойства оксида меди (I).

а) Поместить в пробирку 5 мл 15%-ного раствора медного купороса (пентагидрата сульфата меди), прилить к нему 0,5 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия и 1 мл 30%-ного раствора глюкозы. Смесь хорошо перемешать и нагреть. Объяснить образование желто-оранжевого осадка и его последующее превращение при более сильном нагревании в красный осадок. Составьте уравнения реакций, имея в виду, что глюкоза превращается в соль глюконовой кислоты:

CH2OH ⎯ (CHOH)4 ⎯ C = О → CH2OH ⎯ (CHOH)4 ⎯ C = О

⎪ ⎪

Н О-

б) Испытать отношение полученного оксида меди (I) к растворам кислот и аммиака. Для этого оксид меди (I) поместить в четыре пробирки. Вещество в первой пробирке обработать при нагревании концентрированным раствором серной кислоты. Наблюдать происходящее явление. Что получается в растворе и в осадке?

Во вторую пробирку прилить по каплям концентрированную соляную кислоту до растворения появляющегося белого осадка. Каков его состав? Объяснить растворение осадка в избытке этой кислоты. Раствор сохранить до следующего опыта.

Оксид меди (I) в третьей и четвертой пробирках растворить в 25%-ном растворе аммиака, быстро одну из пробирок плотно закрыть пробкой, другую оставить открытой, обе сильно встряхнуть. Изменяется ли цвет раствора? Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида меди (I).

К солянокислому раствору оксида меди (I) (см. предыдущий опыт) медленно, по каплям, приливать 20%-ный раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Каков цвет и состав выделившегося осадка? Слить раствор с осадка и к осадку добавить (по каплям) 1-2 мл 2%-ного раствора аммиака. Что происходит? Чем объясняется растворение осадка?

Опыт 3. Хлорид меди (I).

К 6 мл насыщенного раствора хлорида меди (II) добавить 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и немного медных стружек. Осторожно нагреть раствор до кипения (добавляя воду, чтобы объем раствора был постоянным) до тех пор, пока отбираемая небольшая проба раствора, перенесенная в пробирку с чистой водой, перестанет окрашивать воду в голубой цвет. Слить жидкость в стакан с холодной водой. Наблюдать образование белого осадка. Написать уравнение реакции.

Объяснить, что происходит при взаимодействии хлорида меди (II) и металлической меди в солянокислой среде. Какой состав имеет образующееся при этом комплексное соединение? Почему комплексное соединение меди разлагается при разбавлении водой?

Опыт 4. Иодид меди (I).

Слить одинаковые объемы 1 н. растворов сульфата меди и иодида калия. Отметить образование осадка и желтый цвет раствора. Доказать с помощью крахмала, что желтый цвет указывает на выделение свободного иода. Для этого стеклянную палочку, смоченную в растворе, опустить в раствор крахмала и наблюдать посинение. Чтобы определить действительный цвет выпавшего осадка иодида меди необходимо иод, маскирующий своей окраской цвет осадка, перевести в бесцветный ион – I-. Для этого прибавить в пробирку раствор сульфита натрия до исчезновения желтой окраски иода. Написать уравнения реакций взаимодействия сульфата меди (II) c иодидом калия, взаимодействия иода с сульфитом натрия в присутствии воды.

Опыт 5. Получение гидроксида и оксида меди (II).

а) Из медного купороса получить гидроксид меди (II). Отметить его цвет и вид. Написать уравнение реакции. Полученный осадок взболтать, разлить в три пробирки и испытать отношение его к разбавленной кислоте, к избытку крепкой щелочи и раствору аммиака. Отметить цвет полученных растворов. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Как в водном растворе диссоциирует гидроксид меди (II)?

б) Получить в пробирке ги дроксид меди (II), раствор нагреть до кипения. Объяснить изменение цвета осадка. Написать уравнение реакции. Сделать вывод о свойствах гидроксида меди (II).

Опыт 6. Выделение серебра.

Медную проволоку или пластинку, очищенную наждачной бумагой, погрузить в 0,01н. раствор нитрата серебра. Что наблюдается? Какое место занимает серебро в электрохимическом ряду металлов?

Опыт 7. Получение и свойства оксида серебра (I).

В пробирку внести 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, прилить 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Промыть осадок водой путем декантации и просушить на воздухе. Каков состав полученного соединения?

Часть полученного вещества обработать 25%-ным раствором аммиака. Что происходит? Написать уравнения проделанных реакций.

Опыт 8. Получение оксида серебра (II).

К 1 мл 0,1н. раствора нитрата серебра прилить раствор соды и раствор персульфата натрия. Какого состава осадок выделяется из раствора? Написать уравнение реакции.

Опыт 9. Галогениды серебра.

Взяв в качестве исходного реагента раствор нитрата серебра, получить хлорид, бромид и иодид серебра. Промыть выделившиеся осадки водой путем декантации и испытать действие на них света, раствора аммиака и раствора тиосульфата натрия. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций. Объяснить, почему иодид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия и не растворяется в водном растворе аммиака?

Опыт 10. Серебрение.

а) Приготовление аммиачного раствора оксида серебра.

Растворить 0,25 г нитрата серебра в 4 мл воды, осторожно, по каплям, прибавить концентрированный раствор аммиака до растворения выделяющегося осадка (каков его состав?). Добавить 9 мл 3%-ного раствора гидроксида натрия, а затем снова раствор аммиака до удаления мути. Перелить раствор в мерный цилиндр и добавить воды до объема 20 мл. Полученный реактив хранить в темном месте. Почему?

б) Приготовление раствора глюкозы.

Растворить 0,4 г глюкозы в 8 мл воды, добавить одну каплю концентрированного раствора азотной кислоты и кипятить смесь в течение двух минут. Раствор охладить и прибавить равный объем спирта (зачем?).

в) Очистка сосуда перед серебрением.

Тщательно вымыть пробирку горячей хромовой смесью, водопроводной водой, дистиллированной водой и, наконец, спиртом.

г) Покрытие стенок пробирки серебром.

Смешать аммиачный раствор оксида серебра с раствором глюкозы в отношении 10:1. Налить в приготовленную пробирку 4-5 мл реакционной смеси, опустить, пробирку в стакан с теплой водой (50-60оС). Что наблюдается? Написать уравнения проделанных реакций. Как можно очистить стенки пробирки от выделившегося серебра?

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы меди.

2. Сравните свойства элементов подгруппы меди и их соединений со свойствами элементов подгруппы щелочных металлов. Чем можно объяснить, например, различие физико-химических свойств соединений натрия (I) и меди (I), имеющих одинаковые радиусы (0,098 нм).

3. Имеются два электролизера, соединенные последовательно и содержащие раствор медного купороса. В первом электроды инертные (платиновые), во втором - медные. После пропускания определенной порции электричества, в первом получено 1,12 л газа (н.у.). Охарактеризуйте (количественно) процессы, прошедшие во втором электролизере.

4. Как реагирует медь с кислотами (соляной, серной, азотной, бромоводородной)?

5.Напишите уравнения реакций получения гемиоксида меди, хлорида и иодида меди (I) из металлической меди.

6.Осуществить превращения:

Cu2O → CuO

CuO → Cu2O

CuCl → CuCl2

CuCl2 → CuCl

7. Какие вещества образуются при постепенном прибавлении раствора едкого натра (раствора аммиака) к раствору сульфата меди?

8. При взаимодействии растворов иодида калия и сульфата меди выпадает осадок CuI. Напишите уравнение реакции и дайте объяснения.

9. Как объяснить различную окраску галогенидов одновалентной и двухвалентной меди?

10. Приведите примеры комплексных соединений меди (I) и (II). Объясните их строение и охарактеризуйте свойства.

11. Почему при получении хлорида меди (I) из хлорида меди (II) процесс ведут в концентрированной соляной кислоте?

12. Объясните растворение хлорида меди в аммиаке и соляной кислоте.

13. Назовите растворимые и нерастворимые соли серебра.

14. Ознакомьтесь с величинами *ПР* галогенидов серебра и константами нестойкости аммиачных, цианидных, тиосульфатных комплексов серебра.

а) Какие ионы находятся в аммиачном растворе нитрата серебра?

б) Объясните, почему хлорид серебра растворим в аммиаке, а иодид серебра нерастворим в нем.

в) Как из растворимого в воде соединения [Ag(NH3)2]Cl выделить AgCl?

г) Иодид и бромид серебра растворяются в водном растворе тиосульфата натрия. Растворяются ли они в растворе аммиака? Дайте мотивированное объяснение.

15. Могут ли в водном растворе сосуществовать дитиосульфатоаргентат (I) и цианид? Тетрахлороаурат (III) и бромид?

16. Какие известны соединения серебра в его высшей степени окисления?

17. В чем заключается сущность процессов проявления и фиксирования изображения в фотографии?

18. Закончите уравнения реакций и подберите коэффициенты:

1. Cu + H2SO4 (конц.) →
2. Cu2O + H2SO4 (разб.) →
3. Сu + HNO3 (конц.) →
4. Сu + HNO3 (разб.) →
5. Cu2O + HNO3 (разб.) →
6. Cu2S + HNO3 →
7. CuO + NH4Cl (прокаливание) →
8. СuI + H2SO4 (конц.) → SO2 + …
9. AgNO3 + NH3 + HCHO (недостаток, в водном р-ре) →
10. Ag2O + H2O2 →
11. K[AuCl4] + K2C2O4 →
12. Au2O3 + H2O2 →
13. CuSO4 + KI →
14. CuSO4 + (NH3OH)2SO4 + KOH →
15. CuSO4 + Na2CO3 + H2O →
16. Cu(OH)2 + SnCl2 + KOH →
17. Cu(OH)2 + NH3 →
18. CuCl + HCl (разб.) →
19. [Cu(NH3)2]OH + H2SO4 (разб.) →
20. [Cu(NH3)2]Cl + NH3 (в водном растворе, на воздухе) →
21. CuCN + NaCN →

**ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ**

**Программа**

Положение в периодической системе, сравнение со щелочноземельными металлами, химическая связь в соединениях.

Простые вещества, электрохимическая активность, свойства, применение. Амальгамы. Техника безопасности при работе со ртутью и ее соединениями.

Переработка руд. Разделение, выделение и очистка металлов.

Оксид и гидроксид цинка, кислотно-основные свойства. Соли цинка, гидролиз. Цинкаты. Комплексные соединения цинка, строение, свойства.

Оксид и гидроксид кадмия, кислотно-основные свойства, сравнение с соединениями цинка. Комплексные соединения кадмия, строение, сравнение с соединениями цинка. Автокомплексообразование.

Валентные состояния ртути, взаимные переходы между ними, особенности строения, природа химической связи.

Оксид ртути. Соли ртути (I) и (II), свойства. Сулема. Каломель. Свойства и применение.

Комплексные соединения ртути, координационные числа, сравнение с соединениями цинка и кадмия.

Амидные производные ртути. Основание Миллона. Реакция Несслера.

Халькогениды переходных металлов, свойства, применение. Роль сульфидов в химическом анализе.

Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений двухвалентных хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка.

Цинк, кадмий и ртуть являются элементами побочной подгруппы II группы периодической системы Д.И.Менделеева. Атомы этих элементов имеют по два электрона во внешнем и 18 - на предпоследнем электронных уровнях (электронная конфигурация *(n-1)d10ns2*). В химических реакциях атомы металлов подгруппы цинка теряют по два валентных электрона, образуя соединения, в которых эти элементы двухвалентны. В отличие от ионов щелочноземельных металлов, ионы металлов подгруппы цинка не обладают устойчивой конфигурацией инертного газа, и, в отличие от ионов остальных переходных металлов, ионы металлов подгруппы цинка имеют полностью укомплектованные *3d*- (для Zn2+), *4d*- (для Сd2+) и *5d*- (для Hg2+) орбитали. Отличие в электронном строении приводит к существенным различиям свойств цинка, кадмия и ртути и элементов главной подгруппы. Так, элементы подгруппы цинка менее активны, труднее окисляются и проявляют более слабо выраженные металлические свойства. При переходе от цинка к кадмию и ртути химическая активность элементов снижается: цинк и кадмий химически более активны, чем ртуть, которая располагается в ряду напряжений после водорода.

При переходе от цинка к ртути усиливается поляризующее действие и поляризуемость двухзарядных катионов этих элементов. В результате ослабевает ионный и усиливается ковалентный характер связи в соединениях при переходе от цинка к ртути. Наибольшую склонность к образованию ковалентных связей проявляет ртуть. Значительный ковалентный характер связи в соединения цинка, кадмия и ртути обусловливает уменьшение растворимости их соединений и усиление их гидролизуемости.

Оксиды цинка, кадмия и ртути не растворяются в воде, поэтому гидроксиды этих элементов могут быть получены только косвенным путем - при действии щелочей на растворы их солей. При переходе от цинка к ртути прочность гидроксидов уменьшается, причем гидроксид ртути разлагается уже в момент образования:

Hg(NO3)2 + 2KOH → HgO + H2О+ 2KNO3

Гидроксиды цинка, кадмия и ртути малорастворимы в воде. Гидроксид цинка (II) Zn(OH)2 является типичным амфотерным основанием. Он начинает выпадать из растворов солей цинка при *рН* > 6,4 в виде белого студенистого осадка. Zn(OH)2 легко растворяется в кислотах и в растворах сильных щелочей, а также хорошо растворяется в растворах аммиака. Особенностью металлического цинка, связанной с амфотерностью его гидроксида, является его способность растворяться в растворах щелочей.

Zn + 2NaOH + 4H2O → Na2[Zn(OH)4(H2O)2] + H2

Амфотерность гидроксида кадмия выражена значительно слабее. Этот гидроксид растворяется лишь в концентрированных растворах щелочей при нагревании:

Cd(OH)2 + 2NaOH → Na2[Cd(OH)4]

Оксид ртути не амфотерен.

Отличительным свойством цинка, кадмия и ртути является склонность к образованию комплексных соединений. В водных растворах Zn2+ существует аквакомплекс [Zn(H2O)6]2+, имеющий геометрию неискаженного октаэдра. Бесцветность растворов этого комплекса связана с тем, что *3d10*- конфигурация катиона Zn2+ исключает возможность *d-d* переходов электронов, а значит, и поглощение квантов света. Заполненность *3d* - подуровня означает, что комплексообразование у катиона Zn2+ не сопровождается эффектом стабилизации полем лигандов. Комплексные соединения цинка с N- и O- донорными лигандами поэтому менее устойчивы в водных растворах, чем комплексы Ni2+ и Cu2+. Катион Zn2+ образует прочные комплексы только с полидентатными N- и O- донорными лигандами, например, с этилендиамином и этилендиаминтетраацетатионом, где сказывается влияние хелатирования. В таких комплексах его координационное число часто равно шести. Эффект хелатирования сильно сказывается и на комплексообразование с анионами карбоновых и аминокислот, со многими из которых цинк также образует устойчивые в воде комплексы. Ионы Zn2+ и Cd2+ легко образуют амминокомплексы

ZnCl2 + 4NH3 → [Zn(NH3)4]Cl2.

Образование амминокомплексов ртути (II) возможно лишь в концентрированных растворах солей аммония. При действии же водного аммиака на соли ртути или ее оксид образуются амидные соединения, содержащие связь Hg⎯N:

HgCl2 + 2NH3 → [HgNH2]Cl + NH4Cl

C лигандами, имеющими вакантные орбитали, которые способны перекрываться с его заполненными *3d*-орбиталями, катион Zn2+ образует преимущественно тетраэдрические координационные сферы. Например, в водном растворе устойчивы тетраэдрические комплексы [Zn(CN)4]2- и [Zn(SCN)4]2-.

С увеличением атомного номера проявляется все возрастающая склонность к образованию аутокомплексов. Так, например, хлорид, бромид, иодид и сульфат кадмия в водных растворах образуют аутокомплексы Cd[CdCl4], Cd[CdBr4], Cd[CdI3]2, Cd[CdI4] и Сd[Cd2(SO4)3].

В отличие от цинка и кадмия ртуть образует диртутные соединения, которые содержат катион (Hg-Hg)2+ или Hg22+, в которых атомы ртути соединены между собой ковалентными связями. Наличие катиона (Hg-Hg)2+ было доказано различными физико-химическими методами во многих диртутных соединениях в твердом, газообразном и растворенном (в воде) состояниях. Диртутные соединения могут быть получены из металлической ртути или ее соединений:

Hg2+ + Hg = (Hg-Hg)2+

В водном растворе катион (Hg-Hg)2+ устойчив при *рН* < 2,5 и в присутствии металлической ртути. Диртутные соединения имеют склонность к полимеризации и комплексообразованию, а также к образованию соединений, плохо растворимых в воде, и окрашенных соединений.

С физиологической точки зрения соединения цинка, кадмия и, особенно, ртути, очень ядовиты. Работать с ними следует очень осторожно. Помня о большой токсичности паров ртути, образующихся даже при комнатной температуре, необходимо соблюдать все меры предосторожности при работе с этим металлом. После выполнения работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Лабораторная работа № 14**

Опыт 1. Изучение свойств металлов.

а) В пробирку с раствором соли менее активного металла (кадмия, ртути) вносят кусочек цинка. Что наблюдается? Дать объяснение с помощью ряда стандартных электродных потенциалов.

б) В три пробирки поместить по кусочку гранулированного цинка и налить небольшое количество: в одну - разбавленную серную кислоту, в другую - концентрированную серную кислоту, в третью - разбавленную азотную кислоту. Вторую пробирку (с концентрированной H2SO4) нагреть на водяной бане. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

в) В пробирку внести небольшое количество цинковой пыли и добавить 30%-ного раствора щелочи. Пробирку нагреть на водяной бане. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксидов.

В три пробирки налить соответственно растворы нитрата цинка, нитрата кадмия и нитрата ртути (II). В каждую из них добавить раствор щелочи. Что происходит? Отметить цвет образующихся осадков. Докажите амфотерность гидроксида цинка. Напишите все необходимые уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства сульфидов (**ТЯГА!**).

Поместить в три пробирки отдельно растворы солей цинка, кадмия и ртути (II) и подействовать на них раствором сульфида аммония или натрия. Отметить цвет осадков. Осадки промыть дистиллированной водой, отцентрифугировать их и испытать на растворимость в 2н. растворе H2SO4. Какой из осадков растворяется? Сопоставить величины произведений растворимости и объяснить растворение осадка в одной из пробирок. Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути.

а) В одну коническую пробирку налить раствор соли цинка, в другую - раствор соли кадмия. В каждую пробирку добавить по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образовавшегося осадка. Объяснить причину растворения осадков. Написать уравнения реакций.

б) В пробирку с раствором нитрата ртути (II) прилить раствор йодида калия до образования осадка. Отметить его цвет. Затем продолжать приливать раствор KJ до полного растворения осадка. К полученному раствору добавить концентрированный раствор щелочи. К полученному реактиву Несслера добавить концентрированного раствора аммиака. Наблюдают осаждение йодида основания Миллона. Написать уравнения реакций

Опыт 5. Получение основных карбонатов.

К растворам солей цинка, кадмия и ртути приливают концентрированный раствор карбоната натрия. Что происходит? Написать уравнения реакций. Какой осадок образуется в опыте с солью ртути, почему? Испытать отношение полученных осадков к действию разбавленных кислот.

Опыт 6. Получение цинкаммонийфосфата и изучение его свойств.

Цинкаммонийфосфат выпадает в осадок при взаимодействии сульфата цинка и гидрофосфата аммония (или натрия) в аммиачной среде в присутствии хлорида аммония:

ZnSO4 + Na2HPO4 + NH4Cl → ZnNH4PO4 + Na2SO4 + HCl

Взвешивают 5г кристаллогидрата сульфата цинка. Навеску переносят в стакан емкостью 200 мл и растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Рассчитанные по уравнению реакции навески Na2HPO4⋅12H2O и NH4Cl (в полуторакратном избытке) растворяют в 40 мл дистиллированной воды, добавляют несколько капель концентрированного водного раствора аммиака и при постоянном перемешивании сливают полученные растворы. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат в сушильном шкафу при температуре, не превышающей 150оС, и после охлаждения взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в %). Небольшое количество (около 0,5 г) полученного цинкаммонийфосфата помещают в небольшой фарфоровый тигель и прокаливают в пламени горелки. Что происходит? Написать уравнения реакций.

Опыт 7. Получение карбоната цинка.

При действии на растворы солей цинка водных растворов карбонатов щелочных металлов осаждается основной карбонат цинка. Средний карбонат цинка ZnCO3 может быть получен при обработке растворов солей цинка раствором KHCO3, насыщенным при 3оС диоксидом углерода:

ZnCl2 + 2KHCO3 → ZnCO3 + 2KCl + CO2 + H2O

Взвешивают 5г кристаллогидрата хлорида цинка и навеску растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Рассчитанную по уравнению реакции навеску гидрокарбоната калия растворяют в 50 мл воды, раствор переливают в коническую колбу и помещают ее в кристаллизатор со льдом. Через раствор KHCO3 пропускают 15 мин диоксид углерода из аппарата Киппа. Не прекращая подачу газа, в коническую колбу при постоянном перемешивании приливают раствор хлорида цинка. Выпавший осадок ZnCO3 отфильтровывают, сушат в сушильном шкафу при температуре, не выше 110оС, и после охлаждения взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в %).

Небольшое количество ZnCO3 вносят в пробирку и нагревают. Наблюдают выделение СО2 (проба - тлеющей лучинкой). Написать уравнение реакции.

Опыт 8. Изучение гидролиза хлорида цинка.

Концентрированные растворы хлорида цинка устойчивы, а при их разбавлении наблюдается выпадение осадка в результате протекания гидролиза соли.

Задачей опыта является определение концентрации раствора хлорида цинка, при которой наблюдается выделение осадка, и изучение влияния на гидролиз ZnCl2 хлорида калия. Концентрацию, при которой начинает выпадать осадок, определяют визуально по помутнению раствора при титровании водой или раствором, содержащем хлорид калия.

В мерную колбу емкостью 50 мл вносят навеску кристаллогидрата хлорида цинка, необходимую для приготовления 10М раствора и приливают дистиллированную воду до метки, раствор тщательно перемешивают.

С помощью пипетки отбирают 2 мл полученного раствора хлорида цинка и переносят в коническую колбу для титрования. Из бюретки небольшими порциями приливают дистиллированную воду и фиксируют момент выпадения осадка (помутнение раствора). Исходя из объема прилитой дистиллированной воды, рассчитывают концентрацию ZnCl2, при которой образуется осадок.

Для выяснения влияния хлорида калия на гидролиз хлорида цинка готовят 50 мл 10М раствора хлорида цинка в 1М растворе хлорида калия, 2 мл этого раствора переносят в колбу для титрования и титруют 1М раствором КСl. Рассчитывают концентрацию ZnCl2, при которой образуется осадок в 1М растворе KCl. Как влияет присутствие хлорида калия на гидролиз ZnCl2?

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

1. Написать электронные формулы для цинка, кадмия и ртути и дать сравнительную характеристику их свойств.
2. В ряду стандартных электродных потенциалов цинк и кадмий стоят левее водорода. Почему они не растворяются в воде?
3. Написать уравнение реакции, протекающей при растворении цинка в водном растворе аммиака.
4. Охарактеризовать свойства гидроксидов цинка, кадмия и ртути.
5. Какова коррозионная стойкость цинка в различных средах?
6. В водный раствор хлорида цинка поместили кусочек цинка. Что происходит? Как изменится скорость процесса, если добавить каплю раствора медного купороса?
7. Цинковая и медная пластинки опущены в соляную кислоту. Что наблюдается? Что будет, если пластинки соединить проволочкой?
8. 8. Закончить уравнения реакций:

а) Zn(NO3)2 + NaOH →

б) Сd(OH)2 + NH4OH →

в) Hg(NO3)2 + H2S →

1. Написать уравнения реакций гидролиза солей: хлорида ртути (II), сульфата цинка и нитрата кадмия.
2. Как различить водные растворы нитратов ртути (I) и (II)?
3. Привести примеры комплексных соединений цинка, кадмия и ртути и составить уравнения реакций, с помощью которых их можно получить.
4. Сравнить электропроводность равномолярных водных растворов иодидов цинка и кадмия.
5. Вычислить концентрацию ионов цинка в 0,1М растворе [Zn(NH3)4]SO4 в избытке лиганда, а также степень диссоциации комплексного иона.
6. Через 0,1М раствор [Zn(NH3)4]SO4 в избытке лиганда пропускался сероводород. *ПРZnS* = 1,2⋅10-23. Вычислить, какова должна быть концентрация сульфид-ионов в растворе, чтобы образовался осадок ZnS.

**При подготовке пособия использована следующая литература:**

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. // М.: Высш.школа. 1998. 743 с.
2. Дей М., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. //М.:Мир. 1976. 432 с.
3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии.//М.: Мир. 1982. Т.1,2.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия.//М.: Химия. 1981. 632 с.
5. Кемпбел Дж. Современная общая химия.//М.: Мир. 1975. Т.1-3.
6. Князев Д.А., Смарыгин С.Н. Неорганическая химия. //М.:Высш.школа. 1990.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. //М.:Мир. 1969. Т.1-3.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. //М.:Мир. 1979. 677 с.
9. Лидин Р.А., Аликберов Л.Ю., Логинова Г.П. Неорганическая химия в вопросах. //М.: Химия. 1991.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. //М.:Химия. 1973. Т.1,2.
11. Полинг Л. Общая химия. //М.:Мир.1974. 846 с.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. //М.:Мир. 1972. Т.1. 824 с.
13. Реми Г. Курс неорганической химии. //М.:Мир. 1974. Т.2. 836 с.
14. Рипан Р., Читяну И. Неорганическая химия. //М.:Мир. 1971. Т.1,2.
15. Соколовская Е.М., Вовченко Г.Д., Гузей Л.С. Общая химия. //М.:МГУ. 1989 г.
16. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. //М.:Высш. школа. 1994. 608 с.
17. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. //СПб.:Химия. 1994. 624 с.
18. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. //М.:Высш.школа. 1997. 527 с.
19. Угай Я.А. Неорганическая химия. //М.:Высш.школа. 1989.
20. Угай Я.А. Общая химия. //М.:Высш.школа. 1984. 408 с.
21. Хомченко Г.П. Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикроанализа. //М.:Высш.школа. 1980.
22. Хьюи Дж. Неорганическая химия (строение вещества и реакционная способность). //М.:Химия. 1987. 696 с.
23. Щукарев С.А. Неорганическая химия. //М.:Высш.школа. 1970. Т.1.2.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 3

ГАЛОГЕНЫ 5

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №1. 8

Вопросы и задачи 12

СЕРА 15

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №2. 21

Вопросы и задачи 25

АЗОТ 26

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №3. 31

Вопросы и задачи 35

ФОСФОР 37

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №4. 41

Вопросы и задачи 43

СУРЬМА, ВИСМУТ 44

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №5. 45

Вопросы и задачи 46

УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ 46

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №6. 52

Вопросы и задачи 54

ОЛОВО, СВИНЕЦ 56

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №7. 58

Вопросы и задачи 60

БОР, АЛЮМИНИЙ 61

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №8. 65

Вопросы и задачи 69

БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ 69

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №9. 73

Вопросы и задачи 75

ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ 75

Высшие степени окисления переходных металлов 78

Низшие степени окисления переходных металлов 80

Аквакомплексы катионов 3*d*-металлов 81

Комплексные соединения катионов 3*d*-металлов 82

ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ 84

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №10. 87

Вопросы и задачи 90

МАРГАНЕЦ 91

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №11. 93

Вопросы и задачи 96

ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ 97

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №12. 101

Вопросы и задачи 102

МЕДЬ, СЕРЕБРО 104

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №13. 111

Вопросы и задачи 113

ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ 115

Экспериментальная часть. Лабораторная работа №14. 119

Вопросы и задачи 121

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Методическое пособие для студентов III курса

химического факультета)

Александр Витальевич Кертман

Николай Александрович Хритохин

Сергей Витальевич Кертман

Олег Валерьевич Андреев

Сергей Витальевич Кертман

Георгий Михайлович Можаев

Валентин Александрович Турнаев

Татьяна Михайловна Бурханова

Компьютерный набор: А.В.Кертман, М.Н.Лещева

Офсетная печать: В.В.Торопов

Трафаретная печать А.В.Ольшанский

Подписано в печать \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_. Тираж 200 экз.

Заказ № \_\_\_\_\_\_\_. Формат \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_. Объем \_\_\_\_\_ п.л.

Издательство Тюменского государственного университета

625000, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10