

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

**Р.Б. НИКОЛАЕВА, С.В. САЙКОВА,  
А.С. КАЗАЧЕНКО**

# **ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**В двух частях  
Часть 2**

Учебное пособие

Пятое издание

Красноярск 2015

УДК 54:546(075.8)  
ББК 24.1я73  
Н63

Рецензент: Л.А. Бендерская – канд. хим. наук, ст. препод. кафедры довузовской подготовки КГАЦМиЗ.

Николаева Раиса Борисовна, Сайкова Светлана Васильевна,  
Казаченко Анна Семеновна

Практикум по неорганической химии : учебное пособие. Часть 2 / Сибирский федеральный университет. – Красноярск: СФУ (5-е изд.), 2015. – 95 с.

Данное учебное пособие предназначено для студентов-химиков первого курса. Представляет собой краткое изложение некоторых положений теоретической химии, знание которых необходимо при выполнении практических заданий по химии элементов и их соединений. Кроме того, пособие содержит методические указания к лабораторным работам и сведения по технике безопасности при работе с используемыми веществами; а также описание и объяснение свойств соединений, которые должны помочь лучше осмыслить результаты, полученные при выполнении лабораторных работ.

При составлении лабораторного практикума для положительной мотивации при ознакомлении студентов с практической химией были отобраны наиболее эффективные опыты, которые вместе с тем требуют для их объяснений глубоких теоретических знаний. Методические указания к проведению опытов составлены «по-слепому», т.е. без указания ожидаемых внешних эффектов, что помогает выполнять эксперимент по типу исследования. Причем для каждой последующей лабораторной работы даются все менее подробные указания по организации эксперимента с целью развития самостоятельности студентов.

Практикум завершается синтезом одного из неорганических веществ, список которых приводится в конце пособия, и даны указания по методике их получения. Причем синтезировать, как правило, предлагается вещества, которые необходимы для выполнения лабораторного практикума на следующий учебный год.

В пособии приведены вопросы к двум коллоквиумам, а в конце каждой темы – вопросы к семинарским занятиям, составленные таким образом, чтобы можно было организовать занятие по типу проблемного обучения.

Данное пособие может быть также использовано преподавателями химии и аспирантами.

© Р.Б.Николаева  
С.В.Сайкова,  
А.С. Казаченко  
2015

ISBN 5-7638-0297-7

## Список принятых сокращений и условных обозначений<sup>1</sup>

$\alpha$ – степень диссоциации	ММО – метод молекулярных орбиталей
$\alpha_r$ – степень гидролиза	ММС – межмолекулярные связи
$\delta$ – эффективный заряд атома в соединении	МО – молекулярная орбиталь
Н-связь – водородная связь	н.у. – нормальные условия
I – потенциал ионизации атома	НЭП – несвязывающая электронная пара
L – лиганды	об.у. – обычные условия
r – орбитальный радиус атома	ОВП – окислительно-восстановительный потенциал
Z – заряд ядра атома	ОВР – окислительно-восстановительная реакция
б/в – безводный	ПДК – предельно допустимая концентрация
б/ц – бесцветный	ПР – произведение растворимости
БГ – благородные газы	разл. – разлагается
взрыв. – взрывает	РЗМ – редкоземельные металлы
ДЭС – двойной электрический слой	РЗЭ – редкоземельные элементы
$E^0$ – стандартный ОВП	сплав. – сплавление
жидк. – жидкость	ст.ок. – степень окисления
КС – комплексное соединение	ст.у. – стандартные условия
к.ч. – координационное число	т.к. – так как
$K_d$ – константа диссоциации	т.кип – температура кипения
$K_a$ – термодинамическая константа равновесия	т.н. – так называемое
$K_b$ – ионное произведение воды	т.пл. – температура плавления
$K_r$ – константа гидролиза	т.разл. – температура разложения
конц. – концентрированный	ТКП – теория кристаллического поля
М – металл	ТЭД – теория электролитической диссоциации
мас. – массовые	ХС – химические связи
МВС – метод валентных связей	УИБ – универсальная индикаторная бумага
МГВС – метод гипервалентных связей	ц.а. – центральный атом
	ЩЗМ – щелочноземельные металлы
	ЩМ – щелочные металлы
	Э – элемент
	ЭО – электроотрицательность
	ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем
	ЭЯНЭУ – экранирование ядра невалентными электронными уровнями

<sup>1</sup> Часть условных обозначений см. в приложении 1 в работе [23] (здесь и далее в квадратных скобках указан порядковый номер в библиографическом списке, приведенном в конце данного пособия).

## План лабораторных занятий по неорганической химии

№ недели	Темы занятий
1	Техника безопасности, водород
2	Галогены
3	Кислород и его соединения с водородом
4	Сера. Контрольная работа №1
5	Азот
6	Фосфор и его аналоги
7	Коллоквиум I. Выбор темы реферата и курсовой работы
8	Углерод и кремний
9	Олово и свинец. Контрольная работа №2
10	Бор и алюминий
11	Коллоквиум II. Проверка рефератов
12	d-Элементы, часть 1
13	d-Элементы, часть 2. Контрольная работа №3
14-16	Курсовая работа «Синтез неорганических веществ»
17	Итоговое занятие. Защита курсовых работ

Примечание: в конце каждого занятия студенты должны защитить лабораторную работу по предыдущей теме.

### Порядок выполнения лабораторной работы и ее защиты

Перед выполнением лабораторной работы каждый студент должен представить преподавателю рабочую тетрадь с **заготовкой отчета** с тем, чтобы при проведении эксперимента все наблюдения **сразу** заносить в отчет **набело!** Категорически запрещается вести черновики! (Образец заготовки отчета дан в приложении 1.)

На первой странице рабочей тетради записать фамилию, имя, отчество студента, номер группы и название практикума. Тему лабораторной работы и названия многостадийных опытов следует указывать в средней части страницы, а ниже каждую страницу нужно разделить на три графы. Первая – небольшая (3 см), а вторая – примерно равна по ширине третьей.

В первую графу помещают названия одностадийных опытов и стадий сложного эксперимента. Во второй графе приводятся схемы установок и процессов, записываются уравнения реакций (в молекулярном и, где можно, в **сокращенном** ионном виде), даются расчетные формулы и результаты вычислений, а также табличные данные, необходимые для объяснения результатов опыта. В частности, значения  $E^0$  реагентов, участвующих в ОВР, или  $\Delta H_r$ , если процесс идет не в водном растворе, а также термодинамические константы равновесия в случае обменных реакций.

Первую и, частично, вторую графы нужно заполнять заранее при подготовке к данному занятию. В третью графу вносятся наблюдения, сделанные при выполнении эксперимента. Полностью оформлять вторую графу и записывать выводы, вытекающие из результатов опытов, следует после завершения практической работы.

Записи в журнале вести **лаконично** и **аккуратно**.

Перед началом работы, **после** оформления заготовки отчета, подгруппы студентов (по 2–4 человека) получают от преподавателя задание: проделать и подготовить к демонстрации 1–2 опыта по теме лабораторной работы. (Выполнять можно не

только опыты, предлагаемые в данном пособии, но и другие, описанные в литературе, по теме занятия, однако **после согласования** с преподавателем.)

При проведении эксперимента **результаты каждого наблюдения** после описания в соответствующей графе отчета **следует сохранять для демонстрации**. Когда все подгруппы выполняют все опыты, их результаты демонстрируются перед группой с необходимым пояснением (при этом студенты записывают в свой отчет результаты наблюдений других подгрупп после комментария преподавателя).

Если нельзя повторить эксперимент или наглядно представить его результаты на демонстрационном столе, то следует **провести опыт на рабочем месте** (сразу после подготовки) в присутствии всех студентов группы и преподавателя.

**При подготовке к защите** лабораторной работы нужно изучить **теорию** по теме практикума, хорошо разобраться в **сути каждого этапа эксперимента** и окончательно оформить отчет (образец оформления – см. приложение 2). **При защите** работы студенты должны **показать знание** не только теории, но и схем установок, условий выполнения и внешних эффектов всех проведенных опытов, а также **уметь объяснить** их и **написать уравнения** соответствующих реакций.

## ВОДОРОД

### Получение и свойства водорода

Водород в виде простого вещества получали (действием кислот на металлы) еще в XVI в. (Парацельс и другие исследователи.) Причем, за способность гореть и взрываться назвали его «горючим воздухом». Лишь в 1799 г. А. Лавуазье (изучавший состав **воды**, вытесняя из нее водород с помощью раскаленного железа и снова **синтезируя** воду сжиганием  $H_2$ ) дал ему современное название «водород», что в переводе с греческого значит «воду рождающий» («водород») и отнес его к «простым телам» (т.е. к простым веществам). Указанный способ получения  $H_2$  из воды, предложенный Лавуазье, до сих пор иногда применяют в промышленности.

В современных лабораториях водород берут из баллонов или синтезируют, вытесняя его из **кислот** ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$  (разб.)) действием цинка. Можно использовать и другой металл ( $M$ ), имеющий  $E^0(M^{n+} / M^0) < 0$  (термодинамический фактор), если на его поверхности не образуется пассивирующая пленка (кинетический фактор).

Пассивирующая пленка может возникать в результате взаимодействия  $M$  с окружающей средой (например, с компонентами воздуха), или на начальной стадии растворения металла (часто в первые мгновения процесса). Подчеркнем, что пленка является пассивирующей, если она не только **малорастворима** в жидкой фазе системы, но и является достаточно **плотной**, чтобы препятствовать проникновению реагентов через нее к поверхности металла.

Так, в **нейтральной** водной среде, в которой  $a(H^+) = 10^{-7}$  моль/л (при  $22^\circ C$ ), водород должен восстанавливать все металлы, если их ОВП ниже потенциала воды ( $E^0(H_2O / H_2) = -0,41$  В). Это  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Na$  и т.п. Но, например,  $Zn$  ( $E^0 = -0,76$  В) с водой практически не реагирует из-за формирования на его поверхности достаточно плотной пленки продукта окисления цинка.

В то же время гидроксиды  $M(OH)_2$ , образующиеся при взаимодействии  $Ca$  или  $Mg$  с водой, получают в виде достаточно рыхлых осадков, поэтому **не препятствуют** протеканию реакции, хотя в той или иной степени тормозят ее.

Очевидно, если пассивирующую пленку убирать по мере ее образования (например, соскабливая с поверхности металла – механический способ), то удастся практически полностью осуществить процесс взаимодействия М с водой.

Другой способ снятия пассивации – химический. Например, в случае амфотерных металлов пленка удаляется действием щелочи. Но при этом М восстанавливает водород воды только, если выполняется условие:  $E^0([M(OH)_n]^{m-} / M^0) < -0,83$  В. (Ибо в щелочной среде при  $pH=14$   $E^0(H_2O / H_2) = -0,83$  В); в частности,  $E^0([Al(OH)_6]^{3-} / Al^0) = -2,35$  В, поэтому Al растворяется в щелочи.

Собирать выделяющийся водород удобно в перевернутый сосуд (т.к.  $H_2$  много легче воздуха), а еще лучше в сосуд, заполненный водой (рис. 1), поскольку растворимость водорода в ней незначительна [24].

Несмотря на устойчивость молекул  $H_2$  ( $E_{\text{атомизации}} = 436$  кДж/моль) термодинамическая активность водорода высока благодаря образованию достаточно **прочных связей** Н с другими элементами. Электроотрицательность (ЭО) водорода имеет среднее значение (2,1 по шкале Полинга), поэтому  $H_2$  проявляет как **окислительные** свойства (по отношению к щелочным металлам (ЩМ), щелочноземельным металлам (ЩЗМ), редкоземельным М и т.п.), так и **восстановительную** способность (в реакциях с кислородом, с оксидами достаточно малоактивных металлов и др.).

Подчеркнем, что смеси  $H_2$  с  $O_2$  от 6 до 67% (об.) по  $H_2$  – взрывоопасны. (Максимальной взрывной силой обладает т.н. «гремучая смесь», содержащая **стехиометрические** соотношения данных газов.) В то же время струя **чистого** водорода (без  $O_2$ ) **спокойно** горит (голубоватым пламенем) на воздухе или в чистом кислороде с образованием воды. При **охлаждении** пламени, например, внесением в него льда, восстановление  $O_2$  идет менее полно – лишь до пероксида  $H_2O_2$ .

Отметим, что химическая активность **атомарного водорода** ("Н"), как термодинамическая ( $E^0(H^+ / "H") = -2,1$  В), так и кинетическая (ибо "Н" является радикалом), – много выше молекулярного, ибо при использовании  $H_2$  большая часть энергии тратится на разрыв связи Н–Н (даже при  $2500^\circ\text{C}$  атомизируются только 0,13%  $H_2$  и лишь при  $5000^\circ\text{C}$  – 95%).

Чистый атомарный водород теоретически (без соприкосновения со стенками сосуда) может существовать неограниченно долго, поскольку при соударении двух атомов "Н" образуется молекула  $H_2$  с **избытком** энергии, которая тут же распадается. Реально же энергия отдается или частицам примеси, или стенкам сосуда, поэтому половина "Н" комбинируется в молекулы всего за  $1/3$  секунды<sup>1</sup>. (При наложении сильного магнитного поля это время заметно увеличивается. (?)<sup>2</sup>)

В химии, чтобы провести реакцию какого-либо вещества с **атомарным** водородом, помещают это вещество в **реакционную зону образования "Н"**, например, в зону реакции Zn с кислотой. Таким образом можно осуществить при **об.у.** взаимодействие "Н" с  $Cl_2$  (даже в темноте), с  $O_2$ , с  $Br_2$ ,  $I_2$ , восстановить конц.  $H_2SO_4$  и др.

<sup>1</sup> При использовании горелок Ленгмюра атомарный водород, получаемый электродугой, нагревает свариваемые части металла до высокой температуры ( $>5000^\circ\text{C}$ ), поскольку на поверхности М идет реакция:  $2H \rightarrow H_2$ , величина  $\Delta H^0$  которой очень значительна ( $-436$  кДж/моль).

<sup>2</sup> Здесь и далее (?) означает, что объяснение данному явлению дано выше или в пособиях [21], [23], [24].

## Техника безопасности при выполнении лабораторной работы «Водород»

Используя водород (особенно при отборе его из баллона, где он находится под давлением) нужно помнить, что взрыв **смеси**  $H_2$  с воздухом инициируют **открытый** огонь (в частности, искра от статического электричества), или **горячие предметы** (с  $T$  выше  $400^{\circ}C$ ). Поэтому перед поджиганием струи водорода надо проверить его **на чистоту** от  $O_2$  (опыт 2Б).

Отметим, что получать водород взаимодействием  $Zn$  с кислотами нужно под тягой, так как технический цинк содержит значительное количество примесей, например, мышьяк, который под действием атомарного водорода (?) переходит в летучее и очень ядовитое вещество – арсин.

Пользуясь кислотой, избегайте попадания ее на кожу. Если же это случилось, нужно кислоту смыть водой, а пораженное место протереть раствором пищевой соды. При попадании кислоты внутрь надо пить взвесь 2 ч. л.  $MgO$  на стакан воды.

Перед использованием натрия (например, для вытеснения  $H_2$  из воды) необходимо: надеть защитные очки, затем металл пинцетом вынуть из керосина, положить на чистый сухой лист бумаги и, не торопясь, скальпелем или ножом отрезать нужное количество. Далее натрий освободить от поверхностной пленки и тотчас же использовать в работе. Остатки металла положить в керосин и сдать препаратору.

Работая со щелочью (образуется при взаимодействии натрия с водой или используется для получения водорода с помощью амфотерного металла), следует помнить, что при попадании на кожу щелочь вызывает омертвление ткани и, как результат, общее отравление организма, поэтому после **обильного** промывания водой, пораженное место необходимо протереть слабым раствором уксусной кислоты.

При попадании щелочи внутрь в небольшом количестве, нужно пить 1%-ную уксусную кислоту, а при тяжелом отравлении щелочью – промывать желудок, затем принять обволакивающие средства (молоко, крахмал) и активированный уголь (для последующего его удаления использовать слабительное).

## Лабораторная работа «ВОДОРОД»

### ОПЫТ 1. Получение водорода из воды

**А. С помощью цинка.** В пробирку налить 1 мл воды, добавить 3 капли фенолфталеина, и поместить кусочек **очищенного** (с помощью наждачной бумаги) цинка. Нагреть пробирку. Что наблюдается?

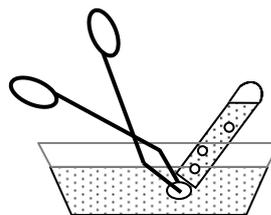
**Б. С помощью кальция.** Заполнить кристаллизатор и пробирку водой. Завернуть кусочек металлического кальция (размером с полспички) в марлю и с помощью щипцов быстро подвести к отверстию пробирки (рис. 1). Что наблюдается?

После полного вытеснения воды из пробирки закрыть (не переворачивая!) ее отверстие пальцем и собранный газ перелить в другую пробирку, перевернутую **вверх дном** (переливать в течение примерно 40 с). Поднося по очереди обе пробирки к огню, выяснить, перелит ли газ.

Повторить опыт и продемонстрировать процесс переливания, а также доказательство того, что газ перелит (хотя бы частично), перед группой.

Что обнаруживается в марле, в которой был кальций? (Оставить для демонстрации).

Подвергнуть анализу жидкость в кристаллизаторе.



**Рис. 1.** Установка для получения водорода из воды с помощью кальция

Для чего отобрать в пробирку 1 мл ее и добавить две капли фенолфталеина. Что наблюдается? Почему? <sup>1</sup>

**В. С помощью натрия.** В стакан на 100 мл налить 30 мл воды, добавить 6 капель фенолфталеина и перемешать. Затем осторожно прилить 20 мл бензина и опустить в стакан кусочек очищенного натрия (величиной с горошину). Что наблюдается и почему? Как меняется цвет водного слоя в ходе эксперимента? Почему?

Сравнить интенсивность окраски фенолфталеина в растворах после опытов А, Б, В и объяснить различия.

**ПРИМЕЧАНИЕ:** К демонстрации можно подготовить внешне эффектный опыт: в кристаллизатор налить 0,3 л воды и добавить 12 капель фенолфталеина. Затем (под тягой, опустив максимально стекло) поместить в воду кусочек натрия (не более горошины) и спичкой поджечь газ, выделяющийся в месте нахождения натрия. Или положить на воду маленький конверт, сделанный из фильтровальной бумаги с кусочком натрия (величиной с горошину). Объяснить наблюдаемые эффекты.

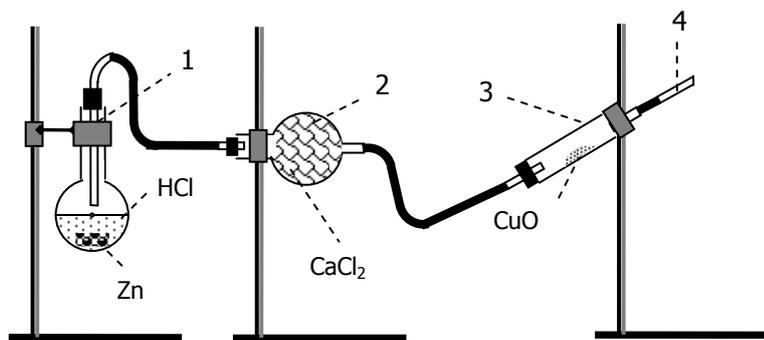
### **ОПЫТ 2. Восстановление оксида меди(II). (Опыт выполняется под тягой!)**

**А. Получение водорода.** Собрать установку (рис. 2). Предварительно заполнить хлоркальцевую трубку (2) гранулированным хлоридом кальция (зачем?), в трубку (3) поместить (с помощью длинного бумажного «ковшика») 0,1 г оксида меди(II), а в отверстие выходной трубки (4) вставить тонкую медную<sup>2</sup> проволоку.

Проверить герметичность прибора (как?). Затем в колбу (1) внести 30 гранул цинка, прилить 80 мл 2М HCl и закрыть колбу пробкой. (Проследить, чтобы газоотводная трубка была близка к поверхности раствора. Почему?)

**Б. Проверка водорода на чистоту.** Собрать газ из газоотводной трубки (4) в сухую пробирку, объемом не более 10 мл (собирать в течение примерно 1–2 минут). Затем закрыть пробирку пальцем (не переворачивая ее) и поднести, отняв палец, ее отверстие к огню. Что наблюдается и почему?

Пункт Б повторять до тех пор, пока собранный газ не начнет сгорать без **резкого** звука, что и укажет на **достаточно** низкое содержание в нем кислорода.



**Рис. 2.** Установка для восстановления оксида меди(II).

Внести в пламя кусочек льда. Вызывает ли стекающая со льда жидкость посинение иодидкрахмального подкисленного раствора? Почему?

**Г. Восстановление меди(II).** С помощью спиртовки прогреть трубку (3) по всей длине, а потом сильно нагреть ту ее часть, где находится оксид меди(II).

**В. Горение водорода.** Убедившись в отсутствии кислорода (во взрывоопасных количествах) в выделяющемся водороде, поджечь его у выхода из трубки (4). Отметить цвет пламени и в присутствии группы определить качественный состав продуктов сгорания. Для этого опрокинуть над пламенем холодную стеклянную воронку. Что наблюдается и почему?

<sup>1</sup> При 20°C в насыщенном растворе  $C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (т.е. 0,16% (масс.)).

<sup>2</sup> Медь имеет большую теплопроводность, поэтому медные сетки используются на практике в качестве пламягасителей. В этом свойстве легко убедиться: если внести в пламя спиртовки горизонтально расположенную медную сетку, то над ней пламени не будет. Если же сетку поднести к открытой, но не зажженной спиртовке, а зажженную спичку сверху к медной сетке, то пламя будет гореть на сетке, но не проникнет к спиртовке.

Следить за пламенем: если оно погаснет – прекратить нагревание и обратиться к преподавателю или препаратору.

Когда оксид меди восстановится полностью (как это определить?), закончить нагревание и оставить прибор остывать, не прекращая тока  $H_2$  (почему?). Затем слить кислоту с гранул цинка в специальную банку, промыть их водой и сдать препаратору.

### ОПЫТ 3. Сравнение активности $H_2$ и $H$ . (Опыт выполняется под тягой!)

**А. Получение водорода из щелочного раствора.** Собрать установку (рис. 3). Положить в пробирку (1) 4 кусочка алюминия и прилить 4 мл 1М гидроксида натрия. Заткнуть пробирку пробкой с газоотводной трубкой (2) и на последнюю надеть пробирку (3). Осторожно нагреть пробирку (1) спиртовкой и собирать в течение 3–4 минут выделяющийся газ. Доказать, что он содержит  $H_2$  (как?).

**Б. Восстановление перманганата калия.** В две пробирки налить по 3 мл 20%-ной  $H_2SO_4$  и по 2 капли 0,1М  $KMnO_4$ . В одну пробирку поместить 4 гранулы цинка, а через раствор во второй – пропускать  $H_2$  из газоотводной трубки (2), опустив ее до дна пробирки; следить, чтобы жидкость не засосало в трубку. Через 10 минут сравнить окраску растворов в обеих пробирках<sup>1</sup> и сделать вывод. Кинетическая или термодинамическая активность сравнивается в этом опыте для  $H_2$  и "H"?

**В. Определение изменения щелочности раствора.** Из пробирки (1) (рис. 3) с помощью пипетки отобрать 1 мл раствора в стакан на 50 мл. (Гранулы Al сразу же промыть водопроводной водой и сдать препаратору.) В другой такой же стакан поместить 1 мл исходной 1М щелочи. Затем в оба стакана добавить по 20 мл воды (с какой целью?) и измерить pH полученных растворов с помощью pH-метра. Рассчитать и объяснить изменение концентрации гидроксильных ионов в результате реакции воды с Al.

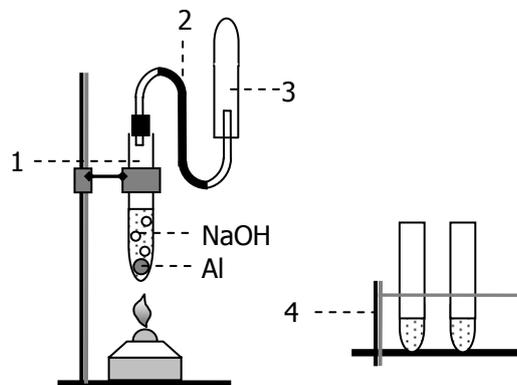


Рис. 3. Установка для получения водорода из щелочного раствора

### ОПЫТ 4. «Гремухая смесь»

**А. Синтез  $H_2$ .** В колбу с газоотводной трубкой поместить 10 гранул цинка и прилить 20 мл конц. HCl.

Газоотводную трубку подвести под перевернутую банку с отверстием в ее дне, которое на время заполнения банки водородом заклеить лейкопластырем.

**Б. Образование и взрыв «гремухей смеси».** После заполнения банки водородом (что устанавливается по выделению из-под нее «дыма») газоотводную трубку удалить. Отверстие банки открыть и сразу же выходящий из него  $H_2$  поджечь длинной лучинкой (стоять как можно дальше!). Что наблюдается? Почему?

### Дополнительный опыт. Окисление углеводов

В фарфоровую чашку налить 200 мл воды и довести ее до кипения на плитке. Тонкостенную маленькую пробирку наполнить на 1/3 объема парафином и добавить небольшой кусочек керамики (зачем?). Закрепить пробирку в держателе; расплавить, а затем довести до кипения парафин с помощью спиртовки. Далее опыт демонстрировать группе. Встав как можно дальше, быстро, но осторожно, прилить парафин к воде, стараясь разлить его по ее поверхности. Что наблюдается? Почему парафин не загорается при кипячении, а лишь после возгонки при добавлении к воде?

<sup>1</sup> Если в пробирке, через которую пропускали  $H_2$ , окраска раствора окажется слабее, значит, водород содержит восстанавливающую примесь (какую?). В этом случае повторите опыт, но для очистки водорода от примеси, поместите в установку перед второй пробиркой склянку Дрекселя с подкисленным 0,1М раствором  $KMnO_4$ .

## Вопросы к семинару по теме «ВОДОРОД»

1. Нахождение водорода в природе. Изотопы.?
2. Получение и применение  $H_2$ . Как выделить водород из смеси газов? Почему для синтеза  $H_2$  электролизом лучше брать раствор серной кислоты, а не сульфата натрия? Какие реакции при этом протекают на катоде и на аноде?
3. Из какой соли можно получить  $H_2$  без электролиза? Почему для получения  $H_2$  берут  $LiH$ , а не  $NaNH_2$ , хотя энтальпия взаимодействия последнего с водой выше?
4. Каким требованиям должны отвечать металлы, чтобы можно было их использовать для получения  $H_2$  из кислой среды? из нейтральной? из щелочной?
5. Какие значения ст.ок., к.ч., валентности, эффективного заряда, кратности связей может проявлять водород в соединениях? Приведите примеры.
6. Электронная структура, магнитные свойства и порядок связи в молекуле водорода и в молекулярных ионах водорода. Температура атомизации водорода.
7. Почему H может быть отнесен и к IA, и к VIIA группам? Есть ли сходство H с C?
8. В чем причина низких температур плавления и кипения  $H_2$  и очень малой его растворимости и в воде, и в органических жидкостях? В чем водород хорошо растворим? Причины различия физических свойств гелия и  $H_2$ ?
9. Почему водород наилучшим образом отвечает требованиям, предъявляемым к современному топливу? Как на практике приготовить гремучую смесь? Почему необходимо соотношение 2:1? (Объемное или массовое?)
10. Как получить в качестве реагента атомарный водород? Восстанавливается ли конц. $H_2SO_4$  молекулярным водородом? атомарным? Рассчитайте э.д.с. этих процессов в ст.у. Есть ли расхождение между теорией и практикой? Почему?
11. Объясните немонотонность роста энергии XH в следующем ряду:

Связь	Li-H	Be-H	B-H	C-H	N-H	O-H	F-H
E связи, кДж/моль	234	220	288	414	389	460	560

Каковы летучесть соответствующих соединений и их отношение их к воде?
12. Во что переходит гидрид кальция при длительном хранении на воздухе?
13. Рассчитайте порядок связей в HF и в  $HF_2^-$  методом МО.
14. Определите энергию Гиббса реакции восстановления оксида меди до меди водородом. Можно ли таким способом получить цинк?
15. Может ли водород выступать в качестве центрального атома комплекса? в качестве лиганда-донора? лиганда-акцептора? в качестве ионов внешней сферы комплексного соединения? Приведите примеры.
16. Чем принципиально отличаются между собой соединения  $KH(NO_3)_2$  и  $NaHSO_4$  или  $NaNH_2$  и  $KHCO_3$ ? Дайте названия этих веществ. Существует ли  $NaNCl_2$ ?

## ГАЛОГЕНЫ

### Получение и свойства простых веществ галогенов

Открытие большинства элементов (98 из 114) происходило в соответствии с правилом: чем более распространен элемент в природе, тем раньше человечество выделяло его в виде простого вещества. Однако фтор составляет исключение: он открыт примерно на 100 лет позже менее распространенного хлора. Это объясняется действием другого правила: чем сложнее получить простое вещество Э, тем позже это происходит. Так и случилось со фтором. Его соединения были известны давно: при-

родный камень  $\text{CaF}_2$  ещё в XV в. применяли при выплавке металлов в качестве плавня (вещества, понижающего температуру плавления руды). Поэтому его называли плавиковым шпатом, а также флюоритом - от латинского «флюоре» – течь. В XVII в. использовали смесь флюорита с серной кислотой (при смешивании образуется плавиковая кислота) для нанесения узоров на стеклянные изделия плавлением.

В чистом виде фтороводород получен в 1809 г. Гей-Люсаком. Но ещё Лавуазье (XVIII век) признал **радикал** HF «простым телом» (элементом), причем за его разъедающее действие на стекло, растительные и животные ткани ещё не открытый элемент назвали фтором, что по-гречески значит «разрушающий». И лишь в 1886 г. (после 100 лет попыток получить  $\text{F}_2$  многими учеными<sup>1</sup>, большинство которых поплатились здоровьем из-за действия HF) Муассан выделил  $\text{F}_2$  электролизом безводного HF, содержащего примеси KF, при температуре  $-55^\circ\text{C}$  в ячейке, сделанной из платины.

Полученный Муассаном светло-зеленый газ обладал необычной химической активностью: в его струе воспламенялись сера, уголь, бумага, дерево, т.е. он оправдывал своё название «фтор». Первые его порции стоили дороже золота, т.к. при синтезе 1 г  $\text{F}_2$  «разъедалось» до 6 г Pt. Потом установили, что с никелем, медью, алюминием и свинцом фтор реагирует лишь до образования пассивирующей пленки фторида на поверхности металла, поэтому анод (и тару для фтора) стали делать из них (в промышленности используют угольные электроды, ибо уголь заметно реагирует с  $\text{F}_2$  лишь при температуре красного каления).

Соединения хлора (поваренная соль, нашатырь) тоже были известны издавна. В конце XVI в. уже упоминается muriевая кислота (HCl), которую получали перегонкой смеси NaCl, железного купороса и квасцов. (В XVII в. Глаубер предложил синтезировать HCl обработкой NaCl серной кислотой.) Но лишь в 1774 г. Шееле получил газ (действуя хлороводородной кислотой на диоксид марганца), который разъедал пробки, обесцвечивал живые цветы и действовал на все металлы, кроме золота. Этот газ за его цвет называли хлором, от греческого «хлорос» – желто-зелёный.

Бром впервые был выделен в 1825 г. Левигом (действием хлора на воду минерального источника, т.е. на бромиды, растворенные в ней), но Балар первым в 1826 г. опубликовал свои результаты о выделении (из золы морских водорослей) нового вещества темнубурого цвета. Оно неприятно пахло, за что и получило название «**бром**» от греческого «бромос» – «зловонный».

Иод открыт в 1811 г. промышленником Куртуа. Он пытался выяснить, почему раствор, получаемый при выщелачивании золы морских водорослей<sup>2</sup>, разъедает его медные котлы. При исследовании Куртуа добавлял к этому раствору разные реагенты и в некоторых случаях наблюдал выделение фиолетовых<sup>3</sup> паров. За этот цвет Гей-Люссак, исследовавший новое вещество (по просьбе Куртуа), дал ему название «**иод**» («иодос» по гречески – «цвет фиалки»).

В современных лабораториях  $\text{Cl}_2$  чаще синтезируют HCl реакцией HCl с  $\text{MnO}_2$ . Можно брать и другие окислители, потенциал которых выше  $E^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-)$ , равного 1,36 В; например:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Реакция с дихроматом идет лишь при нагревании, поэтому легко регулируется. Используют также  $\text{Cl}_2$  из баллонов.

---

<sup>1</sup> В том числе Лавуазье, Гей-Люссак, Дэви, Фарадей, Бородин и др.

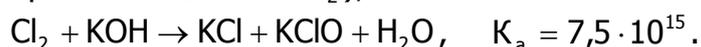
<sup>2</sup> В золе морских водорослей ламинарий, к которым относится и морская капуста, содержится до 3% (мас.) иода.

<sup>3</sup> Углубление окраски при переходе от  $\text{F}_2$  к  $\text{I}_2$  обусловлено увеличением числа электронных уровней и уменьшением их энергетических различий, что способствует более частым электронным переходам (соответствующим квантам видимого света).

Бром в лабораториях получают, окисляя бромиды ( $E^0(\text{Br}_2 / \text{Br}) = 1,07 \text{ В}$ ). Следует помнить, что при избытке сильного окислителя, например,  $\text{KMnO}_4$  ( $E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В}$ ), процесс может идти до образования бромат-ионов. Иод синтезируют, окисляя иодиды ( $E^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,53 \text{ В}$ ), в частности, хлором. Причем переход  $\text{I}_2$  в  $\text{IO}_3^-$  при избытке окислителя происходит еще легче, чем в случае с бромом ( $E^0(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = 1,19 \text{ В}$ , а  $E^0(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = 1,52 \text{ В}$ ). Промышленность выпускает также готовые реактивы  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  в малой расфасовке.

Подчеркнем, что получаемый в лаборатории  $\text{Cl}_2$  (в отличие от  $\text{H}_2$ ) не собирают в опрокинутый сосуд, заполненный водой. Во-первых, хлор тяжелее воздуха и окрашен, так что степень заполнения им сосуда легко наблюдать. А во-вторых,  $\text{Cl}_2$  **растворяется** в воде (как и  $\text{Br}_2$ ). Причем, в основном, благодаря образованию клатратов<sup>1</sup>, а также дисмутации, хотя и протекающей в **небольшой** степени [24].

Однако при подщелачивании дисмутация идет (с разрушением клатратов!) практически **необратимо** (объясните это, рассчитав величину ОВП реагентов по формуле Нернста при активностях ионов водорода, соответствующих кислой и щелочной среде). На этом основан метод получения хлорной извести (хлорид-гипохлорита кальция  $\text{CaOCl}_2$ ), а также т.н. «жавелевой воды»:



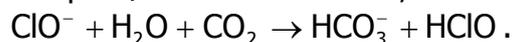
В отличие от  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ , иод в воде клатратов не образует и дисмутирует в незначительной степени, поэтому имеет низкую растворимость [24]. Однако, в присутствии иодид-ионов она резко повышается благодаря образованию **ассоциатов**  $\text{I}_3^-$  ( $K = 700$ ). В случае брома, и особенно хлора, ассоциация идет в меньшей степени ( $K_a$  равны 17 и 0,2 соответственно) из-за снижения поляризуемости частиц  $\text{I}_2$ .

Молекулы иода образуют также достаточно прочные ассоциаты с **крахмалом** (при добавлении которого слабо **желтый** [24] водный раствор  $\text{I}_2$  приобретает интенсивно **синюю** (?) окраску – качественная реакция на иод).

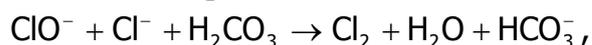
Значительная поляризуемость  $\text{I}_2$  обеспечивает сравнительно высокую **тугоплавкость** иода. (Условия его **расплавления** и **возгонки** – см. в пособии [23].)

### Применение сложных соединений галогенов

Соединения галогенов широко используются на практике вследствие их высокой редокс-активности. В частности, хлорную известь и «жавелеву воду» применяют для дезинфекции и отбеливания, поскольку на воздухе идет реакция:



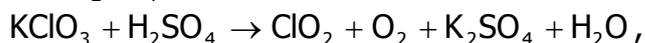
Получающаяся при этом хлорноватистая кислота на свету (который вызывает переход электронов от  $\text{O}^{-2}$  к  $\text{Cl}^+$ ) отщепляет **атомарный** кислород. К тому же, при подкислении (из-за  $\text{CO}_2$  воздуха) идет конмутация (процесс, обратный дисмутации):



с образованием (в качестве промежуточного продукта) **атомарного** (а значит, очень активного) хлора (" $\text{Cl}^0$ "). Как следствие, хлорноватистая кислота разрушает не только пигменты, но и **белки** (шерсти и шелка), поэтому ею отбеливают лишь х/б ткани.

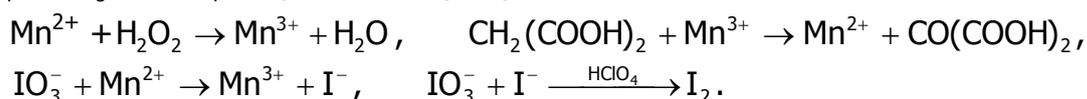
<sup>1</sup> Еще в 1811 г. Дэви, охлаждая насыщенную хлорную воду до  $9^\circ\text{C}$ , выделил клатрат хлора – кристаллическое вещество, внешне напоминающее рыхлый лед. (А какого цвета?)

**Кипячение** вызывает разложение  $\text{HClO}$  (на  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$ ), а также дисмутацию с образованием **более устойчивой**  $\text{HClO}_3$  (2-ой продукт –  $\text{HCl}$ ) и, как следствие, **отбеливающие** свойства снижаются. Однако даже **соли** хлорноватой кислоты достаточно сильные окислители. Так, если смешать сахар и хлорат калия, а затем добавить конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то в результате протекания реакции:



образуется не только атомарный кислород, но и очень сильный окислитель  $\text{ClO}_2$ , которые обеспечивают бурную реакцию с сахаром. (Каковы продукты?)

Используют соединения галогенов и для проведения **периодических** реакций. Например, в системе, содержащей малоновую кислоту ( $\text{CH}_2(\text{COO})_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и крахмал, идут процессы:



При этом окраска раствора меняется от бесцветной до желтой (из-за образования  $\text{I}_2$ ), потом до синей ( $\text{I}_2$  соединяется с крахмалом). Затем иод после накопления до **определенной** концентрации **быстро** связывается продуктом 2-ой реакции ( $\text{CO}(\text{COOH})_2$ ), и раствор обесцвечивается. **Смена цвета** повторяется многократно (т.е. происходит **периодически**) с постепенно **увеличивающимся** временем цикла. И наконец наступает равновесие, при котором прекращается изменение окраски.

### Техника безопасности при работе с галогенами

Галогены в ст.ок. (-1) являются **необходимыми** элементами для растений и животных, в том числе и для человеческого организма<sup>1</sup>. Так, при недостатке фторид-ионов в эмали зубов развивается кариес. Для его предупреждения в зубную пасту добавляют, например,  $\text{SnF}_2$ . Рекомендуется включать в пищу лук и чечевицу, накапливающие  $\text{F}^-$  в большем количестве, чем другие растения; а также фторируют воду. Однако концентрация фторид-ионов в питьевой воде не должна быть выше 1 мг/л, т.к. при избытке  $\text{F}^-$  возможны склеротические изменения, а также происходит разрушение эмали зубов. К тому же, ионы  $\text{F}^-$  обладают и **токсичным**<sup>2</sup> действием (благодаря чему они частично подавляют во рту деятельность бактерий, перерабатывающих сахар в молочную кислоту, разъедающую эмаль зубов).

Ионы  $\text{Cl}^-$  входят в состав **крови** и **лимфы**. Норма потребления  $\text{NaCl}$  человеком – 5–10 г в сутки. Она, в основном, обеспечивается при приеме пищи даже **без подсаливания**, избыточное же содержание  $\text{NaCl}$  в организме приводит к гипертонии и, как следствие, к склерозу.

Бром содержится в **нервных** тканях и регулирует процессы торможения и возбуждения, поэтому прописывают «бром» ( $\text{KBr}$ ) как успокаивающее средство, а органические производные брома используют в качестве снотворных средств. Среди растений повышенное содержание брома имеют бобовые культуры.

Иода в человеческом организме около 30 мг, из них 60% находится в **щитовидной** железе, которая регулирует обменные процессы. Чрезмерное потребление соединений иода способствует простудным заболеваниям (т.к. они инактивируют ви-

<sup>1</sup> Хлор и бром находятся в организме человека, в основном, в виде гидратированных ионов  $\text{Cl}^-$ , а фтор и иод, главным образом, в составе различных органических соединений.

<sup>2</sup> Раствором  $\text{NaF}$  пропитывают древесину для уничтожения микроорганизмов, разрушающих ее.

тамин А). Малые же дозы иодидов помогают больным атеросклерозом и гиперфункцией щитовидной железы, им рекомендуют также есть богатые иодом морские водоросли. Последние добавляют и в корм животных, в результате чего повышаются удои молочного скота, настриг шерсти у овец, а также яйценоскость птиц.

Однако в **свободном** состоянии – галогены токсичны для организма. Даже  $I_2$  (его пары вызывают так называемый иодный насморк). Тем более опасны другие  $Г_2$ .

Так,  $Cl_2$  раздражает слизистую оболочку дыхательных путей (из-за образования  $HCl$  и  $HClO$ ). Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в производственных помещениях –  $1 \text{ мг/м}^3$ .<sup>1</sup> Пребывание в атмосфере, содержащей выше  $0,1\%$   $Cl_2$ , быстро ведет к тяжелому (и даже смертельному) заболеванию легких<sup>2</sup>.

Признак отравления хлором – мучительный кашель. Пострадавшего нужно немедленно вынести из зоны поражения, обеспечить полный покой, согреть грелками, давать вдыхать кислород, пары спиртового раствора аммиака, вызвать врача.

Пары  $Br_2$  тоже сильно действуют на слизистую оболочку дыхательных путей, но особенно опасны для глаз даже при малых концентрациях. При отравлении бромом нужен свежий воздух, лежачее положение, холод на грудь, ингаляция слабым раствором аммиака и полоскание полости рта раствором соды. Если пострадавший потерял сознание, нужно делать искусственное дыхание (иногда в течение 4 часов).

При попадании жидкого  $Br_2$  на кожу во избежание ожогов и язв нужно немедленно смыть его струей воды (или удалить бром сухой тряпкой, а затем поврежденное место обработать  $10\%$ -м раствором соды). Все работы с бромом обязательно выполнять в защитных очках, резиновых перчатках и под тягой.

## Лабораторная работа «ГАЛОГЕНЫ»

### ОПЫТ 1. Получение и свойства хлора. (Опыт выполнять под тягой!)

**А. Получение и идентификация  $Cl_2$ .** Собрать установку (рис. 4). Поместить в колбу (1) хорошо перемешанную смесь  $4,8 \text{ г } MnO_2$  и примерно равного количества  $KMnO_4$ , добавить  $40 \text{ мл } 40\%$ -ой  $H_2SO_4$ .<sup>3</sup> Приготовить две конические колбы (5) и (6) (последняя с водой), вату и чашки Петри для накрывания колб.

В пробирку налить  $2 \text{ мл}$  иодид-крахмальной воды и опустить в нее газоотводную трубку (4) почти до дна пробирки. В колбу (1) всыпать  $2 \text{ г}$  хлорида натрия и закрыть ее пробкой. Если хлор выделяется слабо, осторожно подогреть смесь.

По мере снижения тока хлора подсыпать в колбу (1) по  $2 \text{ г}$  хлорида натрия (но не более  $24 \text{ г}$  в сумме). Пропускать хлор через раствор в пробирке пока он не окрасится в синий (почему?) цвет. Раствор сохранить для исследования по пункту 3Г (т.е. по пункту «Г» в опыте 3), а трубку (4) опустить в сосуд (5) до дна, заткнуть ее ватой (рис. 4) и сзади поместить белый экран. После наполнения колбы (5) хлором накрыть ее чашкой Петри и сохранить для опыта Г<sup>4</sup>.

**Б. Окисление органического вещества.** Что наблюдается при направлении струи хлора из трубки (4) на бумагу, смоченную скипидаром ( $C_{10}H_{16}$ )? Почему?

<sup>1</sup> Для наиболее токсичных веществ I класса  $ПДК \leq 1 \text{ мг/м}^3$  воздуха (это  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $O_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ), для соединений III класса токсичности (например,  $CO_2$ )  $ПДК \geq 100 \text{ мг/м}^3$ , II класс – промежуточный (это  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_x$ ).

<sup>2</sup> При высокой концентрации хлора (например, при аварийной ситуации) наступает торможение дыхательного центра и мгновенная смерть. Кроме того, смесь  $H_2$  и  $Cl_2$  взрывоопасна при освещении.

<sup>3</sup> Можно к  $MnO_2$  прилить конц.  $HCl$  в таком количестве, чтобы она покрыла весь слой диоксида, и получать хлор (при осторожном нагревании смеси) без добавления  $NaCl$ .

<sup>4</sup> Если номер опыта не указан, значит, имеется в виду пункт **данного** опыта.

**В. Получение хлорной воды.** Газоотводную трубку (4) погрузить в колбу (6) с водой (отключив промывалку с серной кислотой (зачем?) и заткнув колбу ватой). Хлорная вода считается готовой (сохранить ее для опыта 2!), если она приобретает желто-зеленую окраску хлора (собранного в сосуде (5)).

**Г. Окисление фосфора.** Ковшик для сжигания заполнить наполовину порошком красного фосфора и далее опыт выполнять в присутствии группы. Поджечь фосфор спичкой и опустить в колбу (5) с газообразным хлором. Что наблюдается? Какой продукт образуется? Как это доказать?

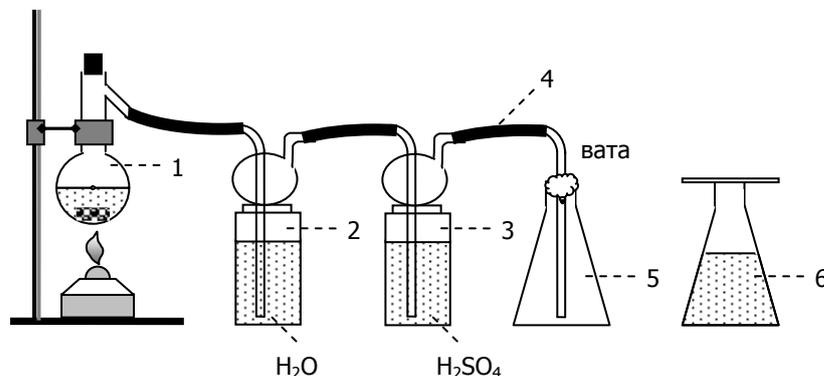


Рис. 4. Установка для получения газообразного хлора

## ОПЫТ 2. Изучение свойств хлорной воды

**А. Определение кислотности.** Измерить pH хлорной воды (полученной в опыте 1В) с помощью иономера (почему нельзя индикаторной бумагой?). Написать выражения констант равновесия **всех процессов**, имеющих место в хлорной воде.

**Б. Смещение равновесия.** В пробирку с 1 мл хлорной воды (отметить ее запах (осторожно!) и цвет) добавить по каплям 1М щелочи до обесцвечивания раствора. Исчезает ли запах? Почему? Прилить по каплям в ту же пробирку 1М серной кислоты до изменения цвета. Появляется ли запах?? Объяснить наблюдения.

**В. Редокс-свойства.** Налить в стаканчик 10 мл хлорной воды и прокипятить на плитке под тягой в течение 15 мин. (пока идет нагревание, можно выполнить пункт Г). После охлаждения отобрать 1 мл этого раствора в пробирку, в две другие поместить по 1 мл исходной хлорной воды. Затем только в третью пробирку прилить 1 мл 2М щелочи. Далее ко всем трем жидкостям одновременно добавлять **по каплям** раствор индиго до получения **различающихся** (почему?) результатов.

**Г. Обесцвечивание ткани.** Поместить в пробирку кусочек (не более 1 см<sup>2</sup>) окрашенной хлопчатобумажной ткани и прилить 1 мл хлорной воды. Что наблюдается? Почему? Остатки хлорной воды сдать препаратору.

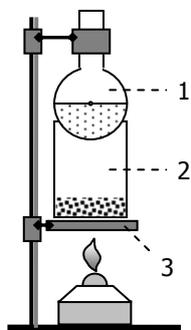


Рис. 5. Установка для получения кристаллического иода

## ОПЫТ 3. Синтез и физические свойства иода

**А. Получение кристаллического иода.** Собрать установку (рис. 5). На асбестированную сетку (3) поставить стакан (2), в который поместить по 0,5 г измельченных иодида калия и оксида марганца и хорошо перемешать. Затем добавить 7-8 капель конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и накрыть стакан колбой (1) с холодной водой. Подогревать смесь в течение 20 мин. Что наблюдается? По окончании реакции прекратить нагрев и показать установку и результаты опыта группе. (Затем кристаллы иода соскрести с колбы и сдать препаратору.)

**Б. Получение жидкого иода.** Поместить в пробирку 0,3 г иода, заткнуть ее ватой и нагреть в пламени спиртовки. Что наблюдается? Почему?

Показать получение жидкого иода группе и невозможность расплавления иода (не более одного кристаллика) в открытой фарфоровой чашке (на плитке под тягой).

**В. Изучение растворимости иода.** Налить в три пробирки по 1 мл воды и опустить в них по кристаллику иода. Взбалтывать содержимое пробирок в течение минуты. Что наблюдается? Каков состав иодной воды?

В одну из пробирок с раствором иода всыпать 6–7 кристаллов иодида калия, во вторую добавить 1 мл этилового спирта, а в третью – 1 мл воды. Хорошо перемешать содержимое пробирок. Растворяются ли при этом кристаллы иода? Отметить и сравнить окраску растворов в трех пробирках и объяснить наблюдения.

Далее в присутствии группы в третью пробирку прилить 0,5 мл бензина и, закрыв пробкой, резко встряхивать до **полного** растворения кристаллов иода. После расщепления жидкостей отметить их цвет и сделать вывод.

**Г. Сравнение свойств «связанного» и «свободного» иода.** Разбавить раствор «синего» крахмала, полученный по пункту 1А, до голубого цвета. Затем определить, изменяется ли его окраска при нагревании (показать группе), восстанавливается ли при охлаждении. Почему?

Этим раствором и для сравнения аптечным иодом сделать надписи на бумаге и после высыхания попытаться стереть их сухой тряпкой. Удастся ли? Почему?

#### **ОПЫТ 4. Окислительно-восстановительные свойства иода**

**А. Химическое травление металла иодом.** Медную пластинку отшлифовать наждачной бумагой до блеска и, используя зажженную свечу, покрыть ее парафином. Иголкой нарисовать что-нибудь на парафине (канавки должны доходить до металла). Затем капельницей нанести аптечный иод на царапины. Когда иод побледнеет, его удалить, а на царапины нанести свежую порцию  $I_2$ . Через час снять скальпелем слой парафина. Что видно на пластинке? Объяснить результат эксперимента.

Аналогично ли пойдет процесс с раствором иода в бензине? Почему?

**Б. Синтез брома с помощью иода.** К 5 каплям насыщенного раствора бромата калия добавить 6 капель 1М серной кислоты и кристаллик иода, а после его **полного** растворения еще и 6 капель бензина, резко встряхнуть пробирку и дождаться расслоения жидкостей. Что наблюдается и почему?

**В. Взаимодействие иода с активными металлами.** На асбестированной сетке тщательно смешать 1 г мелко растертого иода и 0,3 г цинковой пыли (или 0,8 г иода и 0,1 г алюминиевого порошка), насыпать в виде холмика и, пригласив группу для наблюдения опыта, добавить 6 капель воды. Что происходит? Почему?

#### **ОПЫТ 5. Редокс-свойства соединений хлора и иода**

**А. Окисление сахара хлоратом калия.** На двух кафельных плитках смешать (с помощью стеклянной палочки) по лопаточке растертого сахара и бертолетовой соли. Поднести к одной смеси горящую лучину (что происходит?), а к другой добавить 3 капли конц.  $H_2SO_4$ . Что наблюдается? Почему?

**Б. Окисление иодида калия.** Поместить в пробирку 4 капли иодида калия и 1 мл 1М серной кислоты. Затем прибавлять по каплям 0,01М перманганат калия и, сильно встряхивая пробирку после каждой капли, следить за изменением окраски раствора. Объяснить его пожелтение и (в отдельной пробирке) **проверить** объяснение экспериментально (с помощью какого реактива?).

К 2 каплям полученного желтого раствора прилить 1 мл 1М серной кислоты и 0,5 мл бензина. Что происходит при добавлении **избытка** перманганата калия (по каплям и при встряхивании содержимого пробирки после каждой капли). Почему?

**В. Восстановление иодата калия.** Несколько кристалликов иодата калия растворить в 2 мл 1М HCl, раствор разлить в 3 пробирки. Одну оставить для сравнения, в другую поместить 3 кристаллика сульфата железа(II). Что наблюдается и почему? В третью, по крупинкам добавлять сульфит натрия до **появления** окраски, а затем к 3 каплям полученного раствора – до ее **исчезновения**. Объяснить явления и обосновать значениями ОВП реагирующих веществ. Как доказать наличие продуктов реакции во второй и третьей пробирках?

**ОПЫТ 6. Фтороводород, синтез и свойства. (Опыт проводить в резиновых перчатках и под тягой!)**

Смешать в медном или свинцовом<sup>1</sup> тигле 0,5 г фторида кальция и 0,1 г сульфата кальция, прилить 1 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и быстро закрыть тигель стеклянной пластинкой (полностью!). Слегка нагревать тигель в сосуде с горячей водой в течение 30 мин. После окончания опыта рассмотреть пластинку, предварительно промыв ее в струе воды. Что наблюдается? Почему?

**ОПЫТ 7. Анализ галидов. (Опыт выполнять под тягой!)**

Получить у препаратора три соли щелочных металлов и определить, какая из них является хлоридом, бромидом и иодидом с помощью реакции с концентрированной серной кислотой. Добавлять лишь несколько капель кислоты, чтобы только смочить соль. (Использовать 3 параллельные установки – схема одной из них представлена на рис. 6.) Процесс анализа показать группе. (Результаты наблюдений удобно представить в виде таблицы.) Какими еще реакциями можно различить растворимые галиды?

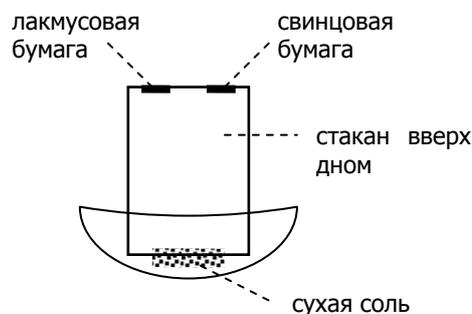


Рис. 6. Установка для анализа галидов

**Дополнительный опыт. Периодическая реакция.** Приготовить раствор 0,72 г иодата калия в 8 мл 2%-ной хлорной кислоты и отдельно раствор 0,3 г малоновой кислоты, 0,1 г сульфата марганца(II) и 0,5 мл крахмальной жидкости в 5 мл воды. Затем в присутствии группы налить в стакан на 100 мл 5 мл 30%-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и добавить (одновременно!) приготовленные ранее растворы, размешать палочкой и поставить на белый лист бумаги. Что наблюдается?

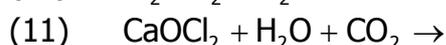
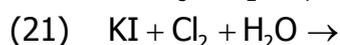
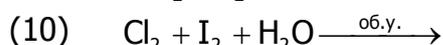
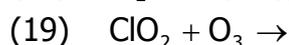
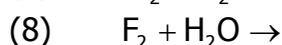
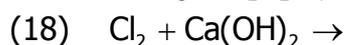
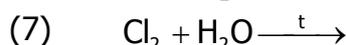
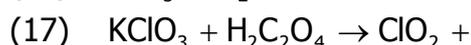
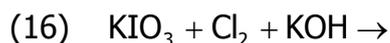
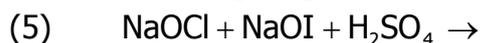
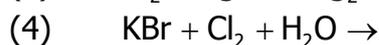
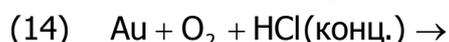
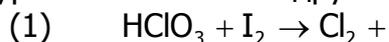
### Вопросы к семинару по теме «ГАЛОГЕНЫ»

1. В чем особенность электронной конфигурации каждого галогена? Как это сказывается на свойствах их атомов? молекул? простых веществ? Атом какого галогена имеет наибольшее сродство к электрону? Является ли его простое вещество самым сильным окислителем? Почему?
2. Природные соединения галогенов. Получение F<sub>2</sub>. Почему при выделении F<sub>2</sub> электролизом не берут расплав KF или чистый HF? Можно ли фтор получить химической реакцией? Почему фтор в отличие от других галогенов не проявляет положительной степени окисления? Укажите признаки металличности иода.
3. В каких реакциях F<sub>2</sub> являются восстановителями? Почему при пропускании сухого Cl<sub>2</sub> в пробирку с порошком I<sub>2</sub>, на ее стенках образуется желтый налет? К

<sup>1</sup> Можно использовать также парафинированный фарфоровый тигель.

раствору смеси KI и KCl добавили избыток Br<sub>2</sub>. Какие вещества будут в остатке после испарения воды? Изменится ли состав после прокаливания?

4. Различаются ли по составу водные растворы галогенов? Различны ли выражения констант редокс-взаимодействия хлора с водой при об.у. и при нагревании? Как повысить растворимость I<sub>2</sub> в воде? Укажите причину различной окраски иода в разных растворителях (в отличие от хлора и брома).
5. Почему степень диссоциации (какая: истинная или «кажущаяся»?) в 0,1М растворе НГ от фтора к иоду растет (с 8 до 95%), хотя дипольный момент молекул НГ уменьшается (с 1,90 до 0,38 D)? Почему т.пл.(HCl) < т.пл.(NaCl)?
6. В каком из хлоридов элементов II периода таблицы Менделеева ХС наименее полярна? Как это сказывается на их свойствах? Почему самая ионная связь Cs – F, а не Fr – F? И не Cs – Cl?
7. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений галогенов в степени окисления (+5) и (+7) в подгруппе (сверху вниз) и почему?
8. Хлорную воду в герметичном сосуде выдержали на свету до ее обесцвечивания. Как при этом изменились составы раствора и газовой фазы над ним?
9. Почему из всех галогенов лишь иод образует многоосновные кислоты? Какова среда в водных растворах NaClO<sub>2</sub>, KBrO<sub>3</sub>, Na<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>?
10. При об.у. растворы HClO и HBrO с массовой долей выше 20% и 30% (соответственно) разлагаются). Какая из этих кислот более устойчива?
11. Почему KClO<sub>3</sub> существует в свободном виде, а HClO<sub>3</sub> – нет? Чем объяснить, что HClO<sub>4</sub> в разбавленных растворах не проявляет окислительные свойства? Почему NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> можно использовать в качестве ракетного топлива?
12. Как ведет себя гипохлорит натрия при действии воды? на воздухе? при нагревании? при добавлении NaI?
13. Как из NaCl получить Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, из KBr – KBrO<sub>4</sub>; из KI – HIO<sub>3</sub>; из KClO<sub>3</sub> – KClO?
14. Можно ли назвать дисмутацией реакцию: F<sub>2</sub> + NaOH → OF<sub>2</sub> + NaF + H<sub>2</sub>O?
15. Техника безопасности при работе с галогенами. Взрывоопасны ли смеси Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>; Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>?
16. Приведите полные и сокращенные ионные виды уравнений следующих реакций (причем запишите уравнения правильно: на первом месте восстановитель, потом окислитель и затем остальные вещества – эти правила применяйте и при уравнивании ОВР в других разделах данного пособия):



# ХАЛЬКОГЕНЫ

## Получение простых веществ

Обычно с элементами, присутствующими в природе в виде простых веществ, люди знакомятся ещё в древности. Так было и с серой (в переводе с санскритского её название означает "светло-желтая"). Древние философы считали её основным началом материи (горючестью). В VIII в. китайцы применяли серу в смесях типа пороха. В период алхимии (XI-XVII вв.) её использовали при попытках получить золото, считая составной частью металлов. И лишь в 1775 г. Лавуазье в опытах по сжиганию веществ установил, что сера, а также кислород являются «простыми телами».

Кислород тоже находится в природе в виде простого вещества и, кроме того, он самый распространенный элемент на земле. Однако вследствие газообразного состояния  $O_2$ , его открытие затянулось. Хотя с глубокой древности было известно, что для горения нужен воздух, а с XVII в. стали предполагать (Бойль и др.), что в воздухе содержится некая субстанция, поддерживающая горение, но впервые кислород был получен лишь в 1772 г. Это сделал Шееле, причем разными методами (в том числе прокаливанием селитры, а также нагреванием ртути на воздухе при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующим разложением образовавшегося оксида выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), и назвал его «огненным воздухом». Позже в 1774 г. независимо от Шееле кислород получил Пристли (тоже разложением оксида ртути, но другим способом – под действием сфокусированного солнечного света). Однако он первым официально сообщил о своем открытии. Правда, Пристли считал новый газ дефлогистированным воздухом. И лишь Лавуазье в 1779 г. ввел греческое название «оксиген» («кислород»), ибо полученные им при сжигании оксиды, растворяясь в воде, давали **кислую** среду.

Остальные халькогены открыты позже. Теллур – в 1798 г. Клапротом в руде, поэтому назван в честь Земли (от латинского слова «теллус» – земля). В 1817 г. Берцелиус извлек селен из отходов сернокислого производства. Его название на греческом означает «луна» и подчеркивает, что селен сопутствует теллуру, как Луна Земле. Полоний выделен из урановой руды в 1898 г. Марией Кюри и назван в честь её родины – Польши.

В современных лабораториях серу используют реактивную (товарную), а кислород берут из баллона, где он находится под давлением 100–150 атм. Небольшие количества  $O_2$  получают **термическим** разложением богатых кислородом и сравнительно **неустойчивых** соединений, например,  $KMnO_4$  (при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## Модификации серы

Если кислород при об.у. существует в двух аллотропных формах ( $O_2$  и  $O_3$ ), то в случае серы их значительно больше благодаря ее способности формировать **прочные гомоядерные** цепи [24]. При об.у. устойчива **ромбическая** сера (желтого цвета), построенная из зигзагообразных циклов  $S_8$ <sup>1</sup>. Выше  $95,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  она переходит в **моноклинную** (светло-желтого цвета) – при этом плотность серы уменьшается с  $2,07$  до  $1,96\text{ г/см}^3$ . Переход обусловлен изменением взаимного расположения молекул  $S_8$  в решетке, что сказывается и на форме кристаллов [14].

---

<sup>1</sup> Возможны также циклические молекулы  $S_6$  и даже  $S_4$ .

Моноклинная сера плавится при  $119,3^{\circ}\text{C}$  (ромбическая при  $112^{\circ}\text{C}$ ), переходя в легкоподвижную желтую жидкость, которая выше  $160^{\circ}\text{C}$  темнеет и густеет<sup>1</sup>, т.к. происходит разрыв циклов  $\text{S}_8$  с образованием **длинных** цепей  $\text{S}_n$ . (В интервале  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$  цепи содержат до нескольких сотен атомов.) Резким охлаждением такого расплава можно получить **пластическую** серу – прозрачную коричневую тягучую массу. При старении она становится непрозрачной, желтой и хрупкой из-за перехода в **аморфную** модификацию (из нее постепенно образуется ромбическая сера).

Выше  $250^{\circ}\text{C}$  подвижность расплава серы снова растет в результате укорочения молекул (и при  $400^{\circ}\text{C}$  это снова легкоподвижная жидкость). В **пар** (оранжевого цвета) при т. кип.  $444,6^{\circ}\text{C}$  сера переходит в виде **цепей**  $\text{S}_8$  и  $\text{S}_6$ . (Резким охлаждением этого пара до низких температур (с помощью жидкого азота) получается неустойчивая **оранжевая** сера.) При нагревании пара выше  $900^{\circ}\text{C}$  образуются двухатомные молекулы – парамагнитная<sup>2</sup> сера. (Резким ее охлаждением получают **пурпурную** модификацию, которая уже выше  $-80^{\circ}\text{C}$  переходит в ромбическую.) И, наконец, при  $1500^{\circ}\text{C}$  наблюдается практически полная атомизация серы.

Сера мало растворима в воде, но **хорошо** (все формы, кроме пластической) в неполярных жидкостях (в частности, в  $\text{CS}_2$ ), из которых кристаллизуется наиболее устойчивая при об.у. ромбическая модификация.

### Сложные соединения серы

Из сложных соединений S самое широкое применение (как в промышленности, так и в лаборатории) находит **серная кислота**. В концентрированном виде (благодаря образованию гидратов  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , она «жадно» (т.е. с большим экзотермическим эффектом) поглощает даже **химически связанную** воду, в частности, переводит углеводы в **уголь** (обугливает их).

**Соли** серной кислоты тоже образуют устойчивые гидраты – купоросы:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (они используются для борьбы с болезнями растений),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (его растворы применяют для пропитки шпал от гниения, для протравливания семян, как глазные капли, как рвотное средство) и др.

В медицине и строительстве используют способность  $\text{CaSO}_4$  давать прочные гидраты **различного** состава в зависимости от температуры. Так,  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ангидрит<sup>3</sup>) получается из гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$ , но не выше, иначе происходит полная дегидратация с необратимыми структурными изменениями и материал теряет способность при об.у. под действием воды снова давать гипс.

Благодаря **высокой ионности** связи «катион–анион» сульфаты растворимы в воде, кроме солей Ba, Sr, Ra и Pb. (Сульфиты как **менее** ионные соединения, напротив, малорастворимы, за исключением солей ЩМ, а также гидросульфитов (?).)

Замена в сульфате одного оксо-лиганда ( $\text{O}^{2-}$ ) на тио-лиганд<sup>4</sup> ( $\text{S}^{2-}$ ) резко изменяет многие свойства: 1) тиосульфат натрия, в отличие от его сульфата, за счет  $\text{S}^{2-}$  проявляет **восстановительную** активность. Причем, глубина протекания реакции зависит от силы окислителя (хлор окисляет максимально полно – до сульфата, а  $\text{I}_2$  или соль Fe(III) – лишь до тетратионата, не глубже [24]);

<sup>1</sup> При  $190^{\circ}\text{C}$  вязкость серы в 9 тыс. раз больше, чем при  $160^{\circ}\text{C}$  (не выливается из сосуда!).

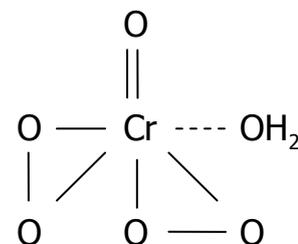
<sup>2</sup> Парамагнитны молекулы  $\text{X}_2$  и для аналогов серы.

<sup>3</sup> Порошкообразный ангидрит называют алебастром (или жженым гипсом).

<sup>4</sup> «Тион» – греческое название серы.

2) из-за наличия  $S^{-2}$  тиосульфат-ионы проявляют и явно выраженные **комплексующие** свойства. Поэтому  $Na_2S_2O_3$  раньше использовали в фотографии в качестве фиксажа, который удаляет  $AgCl$  (не восстановленный до  $Ag^0$  при проявлении изображения) как результат образования  $Na[AgS_2O_3]$  и  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ . И с  $Fe^{3+}$  тиосульфат образует комплекс (фиолетового цвета), который, однако, тут же разлагается в результате окисляющего действия  $Fe(III)$  по отношению к  $S^{-2}$ ;

3) в отличие от термостойкого сульфата натрия (он даже плавится без разложения),  $Na_2S_2O_3$  при нагревании **дисмутирует** с образованием  $Na_2S_n$  и  $Na_2SO_4$ . При подкислении тиосульфата получается неустойчивый (в отличие от  $H_2SO_4$ ) продукт  $H_2S_2O_3$ , распадающийся в эфире с образованием  $H_2S$  и  $H_2SO_4$ , а в водной среде – на  $SO_2$ ,  $H_2O$  и  $S$ . В последнем случае в зависимости от концентрации реагентов формируется или **желтая** сера ( $S_8$ ), или аморфная ее модификация **белого** цвета<sup>1</sup>. Из-за нестойкости  $H_2S_2O_3$  малорастворимый в воде тиосульфат бария<sup>2</sup> в кислотах **растворяется** (в отличие от его сульфата), но при этом образуется **осадок** серы.



**Рис. 7.** Графическая формула надхромовой кислоты  $H_2CrO_6$

Можно синтезировать также **полные** тиосоли, которые не содержат оксолигандов, например,  $(NH_4)_2MoS_4$  (ярко-красные кристаллы, растворимы в воде). При подкислении эта соль разрушается с образованием сероводорода и осадка  $MoS_3$  (бурого цвета). Для хрома(VI) вследствие его высокой **окисляющей** активности, в отличие от  $Mo(VI)$ , подобные соединения не получены.

Аналогично и с **пероксо**-лигандами (которые, как и тио-лиганды, могут проявлять **восстановительные** свойства)  $Mo(VI)$  тоже дает **устойчивые** комплексы (красного цвета), а пероксо-соединения  $Cr(VI)$  (в частности, надхромовая кислота  $H_2CrO_6$  (рис. 7) голубого цвета) в воде **разлагаются** с образованием  $O_2$  и  $Cr(III)$ .

Однако в **неводной** среде, например, в амиловом спирте или в эфире, пероксо-соединения  $Cr(VI)$  устойчивы. Стабилизация происходит благодаря тому, что в ассоциат  $CrO_5 \cdot H_2O$  **вместо воды** входит молекула менее полярного растворителя.

### Техника безопасности при работе с соединениями халькогенов

При работе с  $O_2$  следует помнить, что он образует «гремучий газ» с  $H_2$ , а также взрывается в смеси с органическими **летучими** веществами. Кроме того, длительное вдыхание чистого кислорода вредно, так как он затрудняет диффузию молекул  $CO_2$  из тканей организма и происходит их закисление, т.е. отравление углекислым газом. (В подводных аппаратах дыхательная смесь при  $p = 20$  атм. содержит лишь 1%  $O_2$ , чтобы его парциальное давление не превышало норму.)

Еще опаснее **озон**, который раздражает дыхательные пути даже в отношении  $1$  к  $10^6$  с другими газами воздуха. ПДК озона всего  $1$  мг/м<sup>3</sup>, а при более высоком содержании возможно смертельное воспаление легких.

<sup>1</sup> Реакция образования **аморфной**, а значит, более активной серы (по сравнению с кристаллической) используется для лечения кожных заболеваний, в частности, чесотки – убиваются клещи, ее вызывающие. При лечении кожу смачивают раствором  $Na_2S_2O_3$ , а потом – разбавленной  $HCl$ .

<sup>2</sup> Малорастворимы в воде также тиосульфаты  $Pb(II)$ ,  $Ag(I)$  и  $Tl(I)$ .

При использовании **пероксида водорода** нужно остерегаться попадания на кожу его концентрированных растворов (20% и более), вызывающих ожоги. Кроме того, в растворах с  $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)$  выше 65% пероксид водорода взрывоопасен.

При работе с **конц.**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо помнить о ее способности обугливать растительные и животные ткани. Поэтому при попадании кислоты на кожу нужно **быстро** стереть ее **сухой** тряпкой, а затем тщательно промыть пораженное место водой и обработать раствором соды. Из-за высокой экзотермичности гидратообразования при разбавлении  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) обязательно нужно лить **кислоту в воду**, т.е. **более тяжелое к более легкому**, тогда жидкости хорошо смешиваются, и не происходит местных перегревов, чреватых выбросом кислоты из сосуда.

Из соединений серы наиболее вредными для человека являются  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (хотя сероводородные ванны полезны при подагре, ревматизме и т.п.).

**Сернистый газ** бесцветен, с резким запахом. Уже при малых концентрациях создает неприятный металлический привкус по рту и раздражает слизистые оболочки. Обладает канцерогенным действием. Вдыхание воздуха, содержащего более 0,2%  $\text{SO}_2$ , вызывает хрипоту, одышку и быструю потерю сознания.

Пострадавшего следует вынести на свежий воздух, нос и горло промыть 2%-ным раствором питьевой соды, применить ингаляцию спиртом с аммиаком, поставить горчичники на грудь, обеспечить покой. Хроническое отравление сернистым газом ведет к потере аппетита, запорам и воспалению дыхательных путей. В производственных помещениях ПДК ( $\text{SO}_2$ ) = 10 мг/м<sup>3</sup>.

**Сероводород** – это бесцветный газ, который при большом разбавлении имеет запах тухлого яйца. Воспламеняется при 300<sup>0</sup>С, а его смеси с воздухом, содержащие от 4 до 45% (об.)  $\text{H}_2\text{S}$ , взрывоопасны.

Очень часто недооценивается ядовитость этого газа, хотя присутствие всего 0,1% (об.) сероводорода является причиной тяжелого отравления, ибо  $\text{H}_2\text{S}$  оказывает общецелоточное действие, вызывая острую кислородную недостаточность и поражая центральную нервную систему. (При вдыхании его в значительных концентрациях может мгновенно наступить обморок или даже смерть от паралича дыхания.)

Первым симптомом отравления служит потеря обоняния, когда, несмотря на присутствие сероводорода в воздухе, его не ощущают. В дальнейшем появляется головная боль, головокружение и тошнота. Через некоторое время наступает внезапный обморок. Пострадавшему нужно, прежде всего, обеспечить приток свежего воздуха. При тяжелом отравлении дают вдыхать кислород с 5–7%  $\text{CO}_2$  или нюхать хлор; применяют искусственное дыхание.

Хроническое отравление небольшим количеством  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к общему ухудшению самочувствия, исхуданию, появлению головных болей. ПДК ( $\text{H}_2\text{S}$ ) = 1 мг/м<sup>3</sup>.

## Лабораторная работа «КИСЛОРОД»

### ОПЫТ 1. Получение и свойства кислорода

**А. Получение  $\text{O}_2$  и взаимодействие его с органическими веществами.** Собрать установку (рис. 8). **Сухую** круглодонную колбу на 100 мл (1) наполнить примерно на 1/12 объема перманганатом калия (обязательно **сухим** – почему?) и нагреть на спиртовке. Выделяющийся газ собрать в колбу (3). Для этого наполнить ее водой, закрыть кусочком бумаги затем, придерживая бумагу пальцами, перевернуть колбу, погрузив в кристаллизатор с водой, и подвести под нее трубку (2).

Когда почти вся вода будет вытеснена из колбы (оставить 3–4 мл!), закрыть ее под водой фильтровальной бумагой, вынуть из воды и накрыть чашкой Петри. Поставить

на заполнение кислородом следующий суд, а в первый внести **тлеющую** лучинку. Что наблюдается и почему? Повторить опыт в присутствии группы, внося лучину во вторую колбу с собранным газом. Сравнить **интенсивность** горения в первом и втором случаях. Объяснить различие. Как определить продукты сгорания? Убедившись, что выделяется кислород, собрать его в третий сосуд, оставив в нем примерно 3-4 мл воды, накрыть чашкой Петри и сохранить для опыта В.

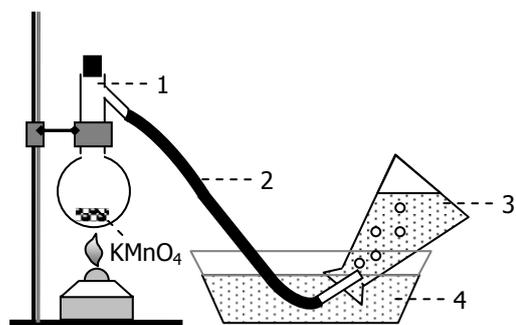


Рис. 8. Установка для получения кислорода

### Б. Окисление кислородом с «помощником».

1. Окисление иодид-ионов. Конiec газоотводной трубки (2) опустить до дна пробирки, содержащей 2 мл иодид-крахмальной воды. Происходит ли окисление? Часть раствора сохранить для демонстрации, а к остальному добавить 1 мл 1М серной кислоты и продолжить пропускание кислорода через раствор. Что наблюдается? Почему? Какова роль серной кислоты в данном опыте?

2. Окисление кобальта(II). В три пробирки налить по 0,5 мл хлорида кобальта(II) и пропускать кислород через раствор в одной из пробирок в течение 3 мин. Происходит ли изменение окраски?

Добавить в обе оставшиеся пробирки по каплям при встряхивании 6М аммиак до выпадения осадка (отметить его цвет), затем одну пробирку с осадком оставить для демонстрации, а во вторую прилить избыток аммиака до растворения осадка. Отметить цвет раствора. Пропускать через него кислород в течение 3 мин. Что наблюдается и почему? Объяснить роль аммиака в этом опыте с позиции ТКП.

**В. Сжигание серы в кислороде.** (Опыт выполнять в присутствии группы.) Перенести колбу с собранным кислородом под тягу, положить в ковшик для сжигания кусочек серы величиной с горошину и поджечь ее. Отметить цвет и размер пламени и внести горящую серу в колбу с кислородом. Какие изменения в горении наблюдаются? Объяснить наблюдения. После прекращения горения встряхнуть колбу (для растворения в воде газообразных продуктов сгорания, находящихся в ней) и, используя раствор перманганата калия, определить степень окисления серы.

**Г. Исследование твердых продуктов разложения перманганата калия. Опыт «хамелеон».** После охлаждения колбы (1) высыпать ее содержимое на лист бумаги. Выбрать кристаллы, изменившие окраску по сравнению с цветом исходного перманганата калия, наполнить ими ковшик на половину объема, высыпать в пробирку и добавить 0,5 мл 2%-ной щелочи.

После центрифугирования отметить цвет **осадка** (каким веществом он является?) и окраску раствора (наличием какого вещества она обеспечивается?). Затем (в присутствии группы!) вылить центрифугат в фарфоровую чашку, содержащую 30 мл воды. Осторожно покачивая чашку, наблюдать изменение окраски раствора. Образуется ли при этом осадок? Объяснить наблюдения.

### ОПЫТ 2. Окисление кислородом воздуха Mn(II) и Fe(II)

Налить по 1 мл растворов в одну пробирку – соли марганца(II), в другую – соли железа(II) и добавить по 1 мл 1М щелочи. Отметить цвет осадков в первый момент после получения. Происходит ли изменение их окраски на воздухе при об.у.?

Пробирки с полученными гидроксидами нагреть на водяной бане в течение 30 мин при периодическом встряхивании (зачем?). Изменяется ли их цвет?

### ОПЫТ 3. Получение и свойства озона

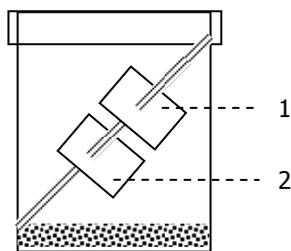


Рис. 9. Установка для получения озона

На дно стакана на 100 мл насыпать 2 лопаточки персульфата калия (или пероксида бария). Три фильтровальные бумажки смочить раствором иодида калия и одну бумажку (1) высушить, а вторую (2) оставить влажной и обе закрепить на стеклянной палочке, как показано на рис. 9 (для закрепления разрезать бумажки ножницами вдоль по центру). Третью же бумажку с иодидом калия оставить на воздухе, не высушивая.

Добавить к сухой соли в стакане 12 капель конц.  $H_2SO_4$ . Накрывать

стакан чашкой Петри. Отметить запах выделяющегося газа. Наблюдать изменение цвета всех

трех бумажек в течение 20 мин. Объяснить результаты.

### ОПЫТ 4. Свойства воды

**А. Аномальное свойство воды.** Положить на кольцо штатива кусок льда, надеть на него петлю из тонкой проволоки с подвешенной гирей (рис. 10). Что наблюдается? Происходит ли снова срастание льда в месте разреза? Объяснить наблюдения, используя диаграмму состояния воды.

**Б. Вода как восстановитель.** Поместить в две пробирки по одной капле 0,1М перманганата калия и добавить в одну 1 мл воды, а в другую 1 мл 1М серной кислоты. Нагревать растворы на водяной бане в течение 20 мин. Отметить наблюдаемые эффекты и объяснить их (основываясь на значениях ОВП использованных реагентов).

**В. Вода как средство предотвращения сгорания.** Взять два примерно равных по величине кусочка светлой ткани, один из них погрузить в воду и затем отжать (несильно). Положить оба кусочка на каменную плиту, смочить равномерно спиртом (с помощью капельницы из стаканчика) и поджечь их спичкой. После прекращения горения сравнить кусочки ткани и сделать вывод.

**Г. Вода как инициатор сгорания вещества.** На асбестированную сетку (под тягой) отобрать по одной лопаточке пероксида натрия и опилок<sup>1</sup> осторожно смешать их. Добавить к смеси одну каплю воды из длинной (почему?) капельницы. Что наблюдается? Какова роль  $H_2O$  в данном опыте?

### ОПЫТ 5. Кристаллогидратная вода. Химический термометр

0,5 г кристаллической соды смочить тремя каплями фенолфталеина. Отметить цвет смеси. Нагреть ее. Что наблюдается? Изменяется ли интенсивность окраски при охлаждении? Объяснить наблюдаемые явления.

### ОПЫТ 6. Свойства пероксида водорода

#### А. Окислительные свойства.

1. Окисление пигментов. На дно двух пробирок поместить по кусочку (не более  $1\text{ см}^2$ ) окрашенной х/б ткани и по темному волосу (волосы предварительно обработать для удаления жира 1М щелочью в течение 3 мин, затем ее слить и промыть волосы водой). Добавить по 1 мл в одну пробирку 3%, а в другую 30%-ного пероксида водорода и оставить до конца занятий. Одинакова ли скорость обесцвечивания? Объяснить полученные результаты.

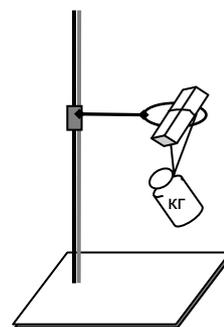


Рис. 10. Установка для иллюстрации аномального свойства воды

<sup>1</sup> Вместо опилок можно использовать мелко нарезанную фильтровальную бумагу.

2. Окисление сульфида свинца(II). Получить в двух пробирках осадки сульфида свинца(II), сливая по 0,5 мл ацетата свинца и сульфида натрия. Отметить цвет осадка, одну пробирку оставить для сравнения, а осадок в другой (после отделения фугованием и сливания раствора) обработать 0,5 мл 3%-ного пероксида водорода при перемешивании. Что наблюдается и почему?

**Б. Восстановительные свойства.** В одну пробирку налить 0,5 мл 1М серной кислоты, а в другую – столько же воды. Затем в обе добавить по 3 капли 0,1М  $\text{KMnO}_4$  и 3 капли 3%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Объяснить наблюдения, используя значения ОВП реагентов. Полученные результаты сохранить для демонстрации.

**В. Разложение пероксида водорода.** Налить в пробирку 3 мл 3%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагреть на спиртовке, и внести в пробирку (не касаясь стенок) **горящую** лучину. Что наблюдается? Затем всыпать, не прекращая нагрева, лопаточку оксида марганца(IV) и **сразу** же снова внести горящую лучину. Что происходит и почему?

#### **Г. Получение пероксидных соединений**

(1) хрома(VI). К 6 каплям раствора соли хрома(III) добавлять по каплям при перемешивании 1М щелочи до растворения выпадающего осадка (какова его окраска?), не более! Отметить цвет раствора и разделить его на 3 пробирки. Одну сохранить для сравнения, а во вторую и третью добавить по 8 капель 3%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагреть в пламени спиртовки до закипания. Что наблюдается и почему?

Добавить только в третью пробирку 0,5 мл амилового спирта и 8 капель 3%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Затем (**быстро!**) прилить 1 мл 1М серной кислоты (отобранный заранее в другую пробирку), **сразу** же **резко**, но **один** раз встряхнуть пробирку до образования эмульсии и оставить для расслаивания жидкостей. Отметить и объяснить их цвет.

(2) молибдена(VI). К 1 мл 0,5М молибдата аммония прилить 1 мл 1М серной кислоты. (Происходит ли изменение окраски раствора?) Охладить его до  $(-5)^\circ\text{C}$  (погрузив пробирку в смесь льда с солью) и добавить 8 капель 3%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Что наблюдается и почему? Сравнить устойчивость пероксидных соединений Cr и Mo.

#### **Дополнительный опыт. Окисление органических веществ.**

В колбу на 50 мл налить 30 мл воды и растворить в ней по 0,6 г гидроксида натрия и глюкозы. Затем добавить несколько капель 1%-го спиртового раствора метиленовой сини. После обесцвечивания раствора в колбе в присутствии группы встряхнуть ее. Что наблюдается? Происходит ли обесцвечивание при стоянии? Объяснить результаты опыта, учитывая, что метиленовый синий в окисленном состоянии имеет синюю окраску и способен окислять глюкозу до глюконовой кислоты.

### **Вопросы к семинару по теме «КИСЛОРОД»**

1. Формы нахождения кислорода на Земле. Почему ЩМ и ЩЗМ не встречаются в природе в виде оксидов, хотя их сродство к кислороду очень велико?
2. Аллотропные формы кислорода, их использование на практике. Промышленные и лабораторные методы синтеза  $\text{O}_2$ .
3. Способы синтеза озона. При каких реакциях он получается в качестве побочного продукта? Как образуется  $\text{O}_3$  в природе? Что угрожает озоновому слою?
4. Сравнительная характеристика физических свойств кислорода и озона. Почему низки температуры их фазовых переходов по сравнению, например, с  $\text{Cl}_2$ ? Сравнить свойства кислорода и озона как окислителей с точки зрения термодинамики и кинетики; взаимодействие с Ag и с KI в нейтральной и кислой среде.
5. Электронные структуры  $\text{O}_2$  и молекулярных ионов кислорода с точки зрения ММО. Примеры соединений, содержащих эти ионы, и их свойства.

6. Характерные ст.ок. О. Классификация его соединений. Почему различны кислотно-основные свойства и растворимость гидроксидов Al и P(III)?
7. Особенности воды как а) растворителя; б) катализатора в) ингибитора. Верна ли фраза «Вода – это сгоревший водород и сама не горит, и другим не дает»?
8. Пероксид водорода. Получение. Применение. Используя МВС, предположите, какой может быть конфигурация молекул  $H_2O_2$ , и сравните с той, что указана в литературе. Почему в воде  $K_d(H_2O_2)$  больше, чем  $K_d(H_2O)$ ?
9. Чем объяснить, что разбавленный раствор пероксида более устойчив, чем концентрированный, а безводный – взрывается?
10. Надкислоты. Почему мононадсерная кислота считается одноосновной, а двунадсерная – двухосновной? Их редокс-активность по сравнению с  $H_2O_2$ ?
11. Техника безопасности при работе с пероксидными соединениями, с  $O_2$ , с  $O_3$ .
12. Дописать и уравнять реакции:
 

(1) $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$	(12) $H_2O_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
(2) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$	(13) $H_2O_2 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow$
(3) $BaO_2 + AgNO_3 \rightarrow$	(14) $H_2O_2 + H_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
(4) $H_2O_2 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow$	(15) $Na_2O_2 + NaBr + H_2SO_4 \rightarrow$
(5) $H_2O_2 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$	(16) $H_2O_2 + NaI \rightarrow$
(6) $H_2O_2 + I_2 + H_2SO_4 \rightarrow$	(17) $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 +$
(7) $Ag + O_3 \rightarrow$	(18) $H_2O_2 + As_2S_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2AsO_4 +$
(8) $H_2O_2 + NaCrO_2 + NaOH \rightarrow$	(19) $H_2O_2 + O_3 \xrightarrow{<t>}$
(9) $H_2O_2 + MnCl_2 + NaOH \rightarrow$	(20) $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 \rightarrow$
(10) $H_2O_2 + Co(OH)_2 + NaOH \rightarrow$	(21) $KI + O_3 \rightarrow$
(11) $H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$	

### Лабораторная работа «СЕРА»

#### ОПЫТ 1. Модификации серы. Изучение физических свойств серы

**А. Ромбическая сера.** В сухую пробирку налить 1 мл хлороформа (под тягой) и небольшими порциями, встряхивая содержимое пробирки, добавлять порошок серы до образования насыщенного раствора. Нерастворившийся остаток отфуговать, каплю центрифугата поместить на предметное стекло, выдержать в тяге до начала образования кристаллов и далее рост их наблюдать под микроскопом. Зарисовать форму кристаллов. Оценить растворимость мелко растертой, слегка смоченной спиртом ромбической серы в воде и в насыщенном растворе  $Na_2S$  при нагревании.

**Б. Моноклинная сера.** Заполнить фарфоровый тигель серой (не менее чем на половину объема) и медленно расплавить ее на плитке. (Если сера при этом загорится, для погашения накрыть тигель куском асбеста или асбестированной сеткой.) Охладить расплав до образования первых кристаллов, их сразу же перенести на предметное стекло и рассмотреть под микроскопом. Зарисовать форму кристаллов, сравнить с кристаллами ромбической серой. (Серу в тигле сохранить для опыта В.)

К 1–2 кристаллам на предметном стекле добавить каплю хлороформа. Растворяются ли они? Выдержать полученный раствор (в тяге) до образования кристаллов и их форму рассмотреть под микроскопом. Сделать вывод.

**В. Пластическая сера.** Расплавить серу в фарфоровом тигле (оставшуюся от опыта Б) и после нагревания расплава до образования **вязкой** массы, а затем до ее **разжижения**, вылить серу тонкой струйкой в стакан на 250 мл с холодной водой. Полу-

ченную массу вынуть из воды, осушить фильтровальной бумагой и испытать ее тягучесть и растворимость в хлороформе. Продемонстрировать группе свойства пластической серы. Меняются ли они при хранении (до конца занятия)? Почему?

## **ОПЫТ 2. Изучение химических свойств серы**

### **А. Восстановительные свойства.**

1. ОВР с  $\text{HNO}_3$ . Поместить в пробирку небольшой кусочек серы, добавить 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и кипятить содержимое пробирки в течении 10 мин, приливая кислоту по мере ее разложения. Что наблюдается? Почему?

После охлаждения пробирки к 0,5 мл полученного раствора, добавить 6 капель раствора хлорида бария. Отметить и объяснить наблюдаемый внешний эффект.

2. ОВР с  $\text{KClO}_3$ . В фарфоровую чашку поместить несколько кристалликов бертолетовой соли, а сверху насыпать 1/4 микрошпателя порошка серы. В присутствии группы пестиком осторожно растереть смесь (под тягой). Что происходит и почему?

### **Б. Окислительные свойства серы, отношение сульфидов к воде.**

1. Получение сульфида алюминия. **Тщательно** смешать в ступке 0,9 г порошка алюминия и 3,2 г тонко растертой серы, насыпать горкой на кусок жести и уплотнить, далее опыт выполнять в присутствии группы. Поместить жесть со смесью на электроплитку (под тягой). Что наблюдается при разогреве смеси и почему?

После прекращения реакции примерно 1/6 часть полученного продукта ссыпать (тоже под тягой) в стакан с водой и накрыть чашкой Петри, с внутренней стороны которой находится влажная свинцовая бумага (остальную часть продукта сдать препаратору). Окна тяги закрыть. После прекращения реакции определить pH раствора универсальной индикаторной бумагой (УИБ). Объяснить наблюдения.

2. Синтез сульфида меди(II). В лапке штатива вертикально закрепить маленькую пробирку (под тягой), наполнить ее примерно на 1/6 объема серой и с помощью спиртовки довести ее до кипения. Очистить медную проволоку. Когда темно-оранжевые пары серы заполнят пробирку наполовину (далее опыт демонстрировать группе), опустить в них с помощью пинцета очищенную медную проволоку, не касаясь ею стенок пробирки и расплава (чтобы не запачкать жидкой серой). Что наблюдается? Каков продукт реакции? Проверить его отношение к воде.

3. Получение и свойства сероводорода. Наполнить пробирку на 1,5 см по высоте кусочками парафина, добавить в 2 раза меньшее количество порошка серы. В отверстие пробирки вставить рыхлый ватный фильтр толщиной около 1 см и пробку со стеклянной трубкой, оттянутый кончик которой обращен вверх. Укрепив пробирку (под тягой), нагреть смесь (реакция хорошо идет при  $170^\circ\text{C}$ ). Что наблюдается?

Поднести смоченную водой свинцовую бумажку к концу трубки; отметить результат. Что происходит (и почему?), если а) поджечь выделяющийся газ и над пламенем подержать влажную лакмусовую бумажку? б) ввести холодное предметное стекло в пламя? В результате чего меняется цвет смеси в пробирке?

## **ОПЫТ 3. Свойства серной кислоты**

**А. Взаимодействие серной кислоты с водой** (приготовление симпатических чернил). К 2 мл воды в пробирке добавить 3 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и встряхиванием перемешать раствор. Происходит ли нагревание пробирки? На что это указывает? Сохранить раствор для опыта, описанного в пункте Б.

**Б. Взаимодействие серной кислоты с органическим веществом.** С помощью стеклянной палочки написать раствором, полученным в опыте А, что-нибудь на бумаге и высушить надпись над плиткой. Что наблюдается? Какие свойства серной ки-

слоты при этом проявляются? Аналогично сделать рисунок на бумаге конц.  $H_2SO_4$ . Что происходит через некоторое время и почему?

**В. Взаимодействие серной кислоты с М** (опыт вести под тягой!). Испытать отношение конц.  $H_2SO_4$  к меди и цинку, анализируя газообразные продукты по запаху и с помощью синей лакмусовой и свинцовой бумаг. Объяснить наблюдаемое.

#### **ОПЫТ 4. Образование кристаллогидратов (солей серной кислоты)**

**А. Получение гипса.** 2 г алебаstra смешать с водой в густую кашу на листе бумаги, сверху полученной массы положить (чуть вдавив) монету слегка смазанную вазелином. Через 20 минут (после затвердевания смеси) рассмотреть слепок монеты. Написать уравнение реакции схватывания гипса. (Гипс сдать препаратору).

**Б. Получение кристаллов гипса в условиях разной скорости их формирования.** На предметное стекло на расстоянии 6 мм друг от друга нанести по одной капле растворов хлорида кальция и сульфата натрия, а между ними – каплю воды так, чтобы все три капли слились в одну. Не перемешивать! Что наблюдается через 2–3 минуты? Что будет, если капли исходных растворов соединить без воды?

**В. Получение купоросов.** В 2 пробирки налить по 0,5 мл медного купороса, затем в один раствор опустить железный гвоздь, а в другой – гранулу цинка. После того, как исчезнет голубая окраска (отметить новые цвета М и растворов), поместить по одной капле их, а также каплю исходного купороса на предметное стекло и рассмотреть форму появляющихся кристаллов под микроскопом. Какова их формула?

#### **ОПЫТ 5. Образование изоморфных кристаллов**

К 1 мл раствора, содержащего сульфат-ионы и подкисленного уксусной кислотой, прилить 0,5 мл 0,1М  $KMnO_4$ . Затем по каплям добавлять хлорид бария при перемешивании до образования обильного осадка. Осадок отфуговать и, не сливая с него раствор, добавить в пробирку по каплям 3%-ный перексид водорода до обесцвечивания раствора. Белеет ли при этом осадок? Почему?

#### **ОПЫТ 6. Исследование условий существования тиосолей**

Поместить по 1 мл в одну пробирку – дихромат калия, а во вторую – молибдат натрия. Затем в обе пробирки всыпать по лопаточке сухой соли сульфида натрия и перемешать до полного растворения соли. Отметить и объяснить наблюдение.

К части раствора из второй пробирки добавлять по каплям 1М  $HCl$  лишь до изменения окраски. (Чем обусловлен цвет раствора?) А затем прилить избыток  $HCl$ . (Что происходит и почему?) Сделать вывод об устойчивости тиосолей в зависимости от природы центрального атома и от рН среды.

#### **ОПЫТ 7. Гидролиз солей**

Приготовить в стаканчиках на 50 мл по 10 мл 1М сульфата, тиосульфата, сульфита, гидросульфита и сульфида натрия. Определить их величину рН с помощью рН-метра. Используя справочные данные, рассчитать теоретические значения рН, и объяснить возможное расхождение с экспериментальными результатами.

#### **ОПЫТ 8. Редокс-свойства серосодержащих солей**

**А. Окислительные свойства персульфат-ионов.** В пробирку с раствором иодида калия (3-4 капли) прибавить 3-4 капли раствора персульфата аммония. Отметить и объяснить наблюдение. Какова графическая формула персульфат-аниона?

**Б. Свойства тиосульфат-ионов.**

1. Дисмутация. Поместить в пробирку 0,5 г тиосульфата натрия и сначала осторожно, потом сильно нагреть в пламени спиртовки до расплавления твердой фазы, а затем до **изменения** ее цвета. Каковы продукты? Доказать их наличие экспериментально, используя растворы ацетата свинца(II) и хлорида бария (с добавлением  $HCl$ ). Проверить, как реагируют эти вещества с исходным тиосульфатом натрия?

2. Комплексование и ОВР. Растворить в 3 мл воды в пробирке несколько кристаллов тиосульфата натрия. Раствор разделить на две пробирки и одну сохранить для повторного проведения опыта в присутствии группы, а во вторую добавить 6 капель 0,01М хлорида железа(III). Что наблюдается в первый момент? А потом? Проверить, остались ли ионы железа(III) в растворе после реакции. (Как?).

**Дополнительный опыт. Анализ соединений S. Осаждение сульфидов.**

Получить у препаратора 4 соли и определить, какая из них является сульфатом, сульфитом, сульфидом и тиосульфатом, используя реакцию с 2М хлороводородной кислотой. (С помощью еще каких реагентов можно различить данные соли?)

Определив, какая соль является сульфидом, приготовить ее 0,1М (примерно) раствор и осадить им ионы:  $Zn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Отметить цвета полученных осадков. Практическое использование различной окрашенности сульфидов.

**Вопросы к семинару по теме «СЕРА»**

1. Нахождение серы в природе. Получение. Применение. Структура и физические свойства различных модификаций серы. Условия перехода их друг в друга. Чем объяснить склонность серы (в отличие от O) к образованию гомоцепей?
2. Как объяснить изменение энергии связи (в кДж/моль) в ряду: O – O (138); S – S (213); Se – Se (184); Te – Te (138)? Коррелируют ли с этими данными значения температур плавления простых веществ? Почему при переходе от O<sub>2</sub> к S наблюдается более сильное различие в T плавления, чем от F<sub>2</sub> к Cl<sub>2</sub>? Как меняется энтропия при переходах  $S_{(г)} \rightarrow S_{2(г)} \rightarrow S_{6(г)} \rightarrow S_{8(г)}$ ? Соответствует ли это справочным значениям энтропий этих модификаций серы?
3. Какой элемент и какое вещество наиболее металличны? Почему I<sub>2</sub> более металличен, чем S, хотя значение ЭО иода (2,6) выше, чем серы (2,5)?
4. Характерные степени окисления серы, ее химические свойства (отношение к кислотам, воде, щелочам). Почему не существует SH<sub>6</sub>, но есть SF<sub>6</sub>?
5. Свойства H<sub>2</sub>S. От чего зависит кислотность бинарных веществ. Почему сероводородная вода при стоянии мутнеет? Что происходит с H<sub>2</sub>S в воздухе? Каково отношение Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnS, KHS к H<sub>2</sub>O? Можно ли для получения сероводорода из пирита использовать азотную кислоту? уксусную?
6. С образованием каких веществ (и почему?) сгорает сера на воздухе? Оксид серы(IV), получение, структура, физические и химические свойства. Почему энергия XC в SO<sub>2</sub> (489 кДж/моль) выше, чем в O<sub>3</sub> (114 кДж/моль)?
7. Можно ли для осушения H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> использовать натронную известь (Ca(OH)<sub>2</sub> + NaOH)? конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? хлорид кальция? P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>? Почему? Применение SO<sub>2</sub>. Почему ткани отбеливаются под лучами Солнца. Какие химические процессы при этом происходят? Как объяснить, что ткани, отбеленные с помощью SO<sub>2</sub>, под лучами Солнца желтеют? Почему красная роза под действием SO<sub>2</sub> становится белой, а затем при действии H<sub>2</sub>S снова краснеет?
8. Оксид серы(VI), применение, получение, структура, свойства. Чем обусловлена возможность образования двух модификаций оксида серы(VI), в отличие от SO<sub>2</sub>? Почему, несмотря на термодинамическую обусловленность, реакция окисления SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub> при об.у. не идет? Что нужно сделать для ее осуществления? Как влияет на реакцию солнечное излучение? Что будет при замене O<sub>2</sub> на O<sub>3</sub>?

9. Получение, структура, физические и химические свойства гидроксида серы(IV) и его солей. Почему в выражение для первой константы ионизации сернистой кислоты входит и концентрация растворенного газа:  $[H_2SO_3 + SO_2]$ ?
10. Серная кислота. Способы получения. Свойства, применение. Почему при поглощении  $SO_3$  используют не воду, а концентрированную серную кислоту? Можно ли получить серную кислоту действием хлороводородной кислоты на сульфат?
11. Какой гидроксид S(IV) или S(VI) более сильный окислитель? Почему? При каких концентрациях серной кислоты в ее растворе присутствуют, в основном, ионы: а)  $H_3SO_4^+$  и  $HSO_4^-$ ; б)  $H_3O^+$  и  $HSO_4^-$ ; в)  $H_3O^+$  и  $SO_4^{2-}$ ? Почему конц.  $H_2SO_4$ , находясь долго в открытой стальной таре, начинает эту тару разъедать?
12. Примеры использования серной кислоты: а) как кислоты; б) как окислителя; в) как дегидратирующего реагента; г) как катализатора; д) для вытеснения других кислот из их солей. Для чего стакан с конц.  $H_2SO_4$  зимой ставят между рамами? Почему чернеет лучина, если обмакнуть ее в «купоросное масло»?
13. Сульфаты, их устойчивость. Каковы продукты термического разложения  $NaHSO_4$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ? Одинакова ли форма сульфат-иона в серной кислоте и в сульфате натрия? Почему? Почему при наложении гипсовой повязки (после приготовления водной кашицы из ангидрита) происходит схватывание? Чем объяснить, что  $BaCO_3$ ,  $BaSO_3$ ,  $Ba_3(PO_4)_2$  растворяются в  $HCl$ , а  $BaSO_4$  – нет?
14. Поликислоты серы, тиокислоты, политионовые кислоты и их соли. Получение, сравнение окислительно-восстановительных свойств, применение. Почему тиосульфат называют еще и гипосульфитом, а дисульфат – пиросульфатом? Напишите графические формулы всех возможных соединений, соответствующих формуле  $H_2S_nO_m$ , и назовите их. Какие соли, содержащие серу, можно различить между собой, используя только хлороводородную кислоту.
15. Как осуществить переходы: а)  $FeS_2 \rightarrow \dots \rightarrow K_2S_2O_7 \xrightarrow{t}$ ,  
б)  $S \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4$ ,  
в)  $S \rightarrow H_2S \rightarrow (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2S_n \rightarrow H_2S_n \rightarrow H_2S \rightarrow S$ .
16. Галиды и оксогалиды серы. Получение, свойства, применение. Почему **максимальная** ст.ок. серы в различных галидах неодинакова:  $SF_6$ , но  $SCl_4$ ?
17. Техника безопасности при работе с соединениями серы.
18. Допisać и уравнять реакции:
- |  |  |
|--|--|
| (1) $SO_2 + SeO_2 \rightarrow$               | (12) $S + HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow$                 |
| (2) $SO_2Cl_2 + KMnO_4 \rightarrow$          | (13) электролиз $H_2SO_4$ (разб.)                          |
| (3) $Na_2SO_3 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow$  | (14) электролиз $H_2SO_4$ (конц.)                          |
| (4) $Mg + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow$ | (15) $Na_2SeO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow$                 |
| (5) $Mg + H_2SO_4(\text{разб.}) \rightarrow$ | (16) $H_2SO_4 \xrightarrow{t}$ ; $NaHSO_3 \xrightarrow{t}$ |
| (6) $Na_2SO_3 \xrightarrow{t}$               | (17) $SO_3 + HI \rightarrow$                               |
| (7) $Na_2S_2O_3 + Cl_2 \rightarrow$          | (18) $FeSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{t}$                  |
| (8) $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow$           | (19) $SO_2 + Cl_2 \rightarrow$                             |
| (9) $Na_2S_2O_3 + HCl \rightarrow$           | (20) $Na_2SO_4 + Zn + HCl \rightarrow H_2S +$              |
| (10) $Na_2S_2O_3 + FeCl_3 \rightarrow$       | (21) $Ag_2Se + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$               |
| (11) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$              |  |

## ПОДГРУППА АЗОТА

### Получение простых веществ

Азот впервые выделил в 1772 г. Кавендиш, пропуская воздух через раскаленный уголь (связывающий  $O_2$  в  $CO_2$ ), а затем через раствор щелочи (поглощающий углекислый газ). Так как взаимодействие с раскаленным углем считалось флогистированием, то полученный газ вначале был назван «флогистированным воздухом», а также «удушливым воздухом» из-за неспособности азота поддерживать дыхание. Это свойство газа отразилось и в его последующем названии. Слово «азот» у алхимиков являлось заклинанием (заимствованным из Библии) и означало «начало и конец», «альфа и омега», «первый и последний», ибо оно составлено из первых букв трех алфавитов (латинского, греческого и древнееврейского: а, альфа и алеф) и из их последних букв (зет, омега и тов). В 1790 г. было предложено также название «нитроген», т.е. рождающий нитраты (древнее название селитры – «нитр»).

Фосфор, как считается официально, открыт в 1669 г. Брандом (хотя есть сведения, что он был известен и ранее). Желая получить философский камень и предполагая, что физиологические отходы могут содержать его основу, т.е. "первичную материю", Бранд выпарил около тонны мочи (собранной в солдатских казармах) до сухого остатка, при прокаливании которого получил светящийся порошок. Поэтому Бранд назвал этот порошок «фосфором», т.е. «светоносным» (от греческих слов «фос» – свет и «фор» – нести). Благодаря чудесной способности светиться, фосфор был выдан за философский камень. А то, что и азот, и фосфор являются «простыми телами» (т.е. элементами), установил Лавуазье.

Аналоги фосфора мышьяк и сурьма известны издревле, а висмут упоминается, начиная с XV века в трудах Парацельса и др. Название «висмут», видимо, составлено из горняцких слов «вис» (белая) и «мат» (масса), поскольку соединения висмута применялись в качестве белил.

Русское слово «сурьма» тюркского происхождения, означает «грим», т.к. черный порошок  $Sb_2S_3$  использовали как косметическое и фармацевтическое средство для гриммирования и лечения глаз. Это же означает и слово «стибиум», а название сурьмы «антимоний», как полагают некоторые авторы, произошло от греческого слова «антимонос» – «противник уединения», подчеркивающего, что природные соединения сурьмы всегда совмещены с другими минералами.

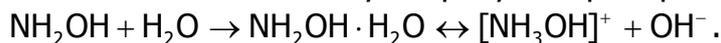
Название «мышьяк», видимо, произошло от слов «мышинный яд», т.к. оксидом  $As_2O_3$  («белым мышьяком») травили мышей. А латинское название «арсеникум», вероятно, является производным от арабского «арси наки», что значит «глубоко проникающий в тело яд», что тоже отражает токсичность мышьяка и его соединений.

В лаборатории обычно используют **готовые** простые вещества Э данной группы, т.е. товарные реактивы: металлические сурьму и висмут, серый мышьяк, красный фосфор и азот (из баллона, в котором он находится под давлением 200 атм.).

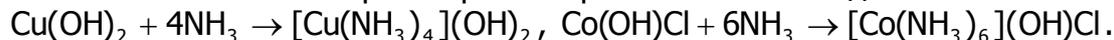
### Сложные соединения азота

Азот во всех своих соединениях с отрицательной степенью окисления:  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NH_2OH$  и др., имеет несвязывающую электронную пару (НЭП), которая может

достаточно прочно удерживать протон, в результате чего при растворении в воде эти вещества создают щелочную<sup>1</sup> среду. Например:



Поэтому при постепенном добавлении этих реагентов к растворам солей металлов они вначале осаждают малорастворимые гидроксиды или основные соли, а при добавлении их в избытке растворяют образовавшиеся осадки:



(Это наблюдается, если ионы металлов способны выступать в качестве комплексообразователей с данными лигандами ( $\sigma$ -донорного типа за счет НЭП азота)).

Кроме того, указанные соединения азота являются сильными восстановителями (табл. 1). Так, аммиак легко окисляется перманганатом калия. Более сильный восстановитель  $\text{NH}_2\text{OH}$  даже в кислых растворах переводит Fe(III) в Fe(II):



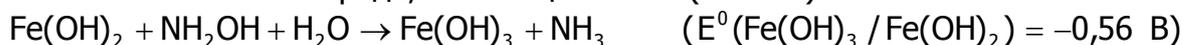
$$E^0(\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{OH}) = -1,05 \text{ В}, \quad E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В:}$$

а в щелочной среде восстанавливает и иод:  $\text{I}_2 + \text{NH}_2\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup>

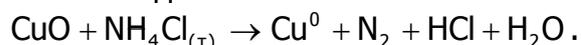
Таблица 1. Значения стандартных редокс-потенциалов (в В)

Исходные вещества	Продукты			
	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
	Щелочная среда		Кислая среда	
NH <sub>3</sub>	-0,74	-	0,06	-
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1,16	0,10	-0,23	1,27
NH <sub>2</sub> OH	-3,02	0,42	-1,87	1,35

Гидразин и гидроксилламин, содержащие азот в **промежуточных** ст.ок. (в отличие от  $\text{NH}_3$ ), могут проявлять также достаточно сильные окислительные свойства, причем не только в кислой среде, но и в щелочной (табл. 1):



Как следствие и окислительных, и восстановительных способностей  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  склонны к реакциям дисмутации, поэтому взрывоопасны. Чтобы снизить редокс-активность, их переводят в соли. Например, если  $E^0(\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{OH}) = -1,05 \text{ В}$ , то  $E^0(\text{N}_2\text{O}/[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}) = -0,05 \text{ В}$ . Однако даже соли аммония имеют достаточную восстановительную активность, что используется, в частности, при пайке для очистки поверхности металла от оксида:



Основная особенность солей аммония – легкость их разложения, причем в зависимости от природы аниона процесс идет по-разному. Так, в случае соли **летучей** кислоты, не являющейся окислителем (за счет аниона), происходит возгонка:

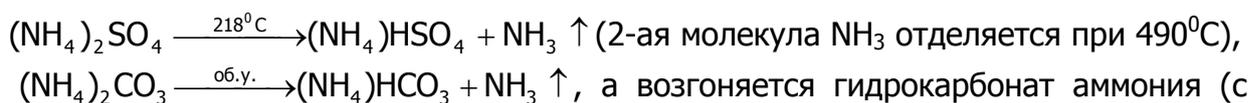


(иодоводородная кислота в данных условиях частично разлагается).

Если кислота нелетуча и не проявляет явных окислительных свойств, то идет отщепление аммиака:

<sup>1</sup> Однако они являются слабыми основаниями. Как следствие их соли, растворяясь в воде и гидролизуясь по катиону, подкисляют растворы ( $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  или  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ). Из-за летучести  $\text{NH}_3$  соли аммония гидролизуются даже влагой воздуха и потому они всегда пахнут аммиаком..

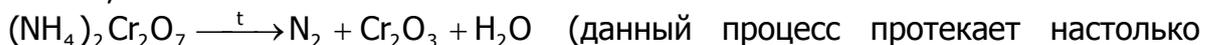
<sup>2</sup> В реакциях, протекающих в водной среде,  $\text{N}_2$  получается редко вследствие кинетических затруднений, хотя его образование термодинамически более обусловлено, чем, например,  $\text{N}_2\text{O}$  и т.п.



образованием каких продуктов?) при  $60^\circ\text{C}$ .

Из приведенных примеров видно, что чем слабее кислота, тем ниже т.разл. соли.

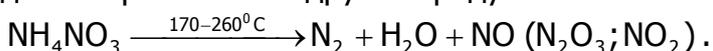
Если же соль содержит анион, проявляющий достаточно сильные окислительные свойства, то  $\text{N}^{-3}$  восстанавливает его:



бурно и красиво, что может использоваться в качестве фейерверка);

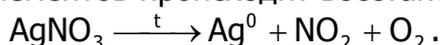


Эти реакции проводят в лаборатории для синтеза  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  соответственно. Причем  $\text{N}_2\text{O}$  получается с хорошим выходом, если брать нитрат аммония чистый (особенно от хлорид-ионов), высушенный (при  $105^\circ\text{C}$ ) и смешанный с сухим песком. Иначе процесс идет с образованием других продуктов:



При небольшом нагревании (не выше  $70^\circ$ ) нитрат аммония разлагается на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , а выше  $270^\circ\text{C}$  взрывается с образованием  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Нитраты металлов (М) тоже термически нестойки, причем в зависимости от активности М образуются разные продукты. Так, при нагревании нитратов благородных элементов происходит восстановление ионов металла:

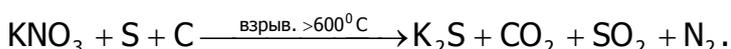


Разложение солей более активных М (от Cu до Mn в ряду напряжений) идет с образованием оксидов:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ,

причем в случае марганца его ст.ок. растет:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$ .

Наиболее устойчивы соли ЩМ (из-за минимального поляризующего действия  $\text{M}^+$ ). Так, нитриты ЩМ даже кипят без разложения, но их нитраты уже выше  $600^\circ\text{C}$  переходят в нитриты с выделением  $\text{O}_2$  (влияние энтропийного фактора)<sup>1</sup>.

Поскольку кислород от анионов соли отщепляется в **атомарном** состоянии, то нитраты используются как сильные окислители при **высокотемпературных** процессах [24]. В частности,  $\text{KNO}_3$  применяют в качестве компонента пороха:



(Нитрат **натрия**, вследствие своей гигроскопичности, для этой цели не годится (?)).

В водных растворах, **напротив**, нитраты стабильнее нитритов. Сказывается большая доля  $\pi$ -перекрывания в связях N – O в нитрат-ионе (влияние энтальпийного фактора). По той же причине азотистая кислота в воде<sup>2</sup> менее устойчива к разложению, чем азотная, и, как результат, является более сильным окислителем:



### Техника безопасности при работе с соединениями азота

Вследствие своей **химической** активности азотсодержащие неорганические вещества являются и **биологически** активными (токсичными). Причем нитраты и

<sup>1</sup> Плавится нитрат натрия при  $300^\circ\text{C}$ .

<sup>2</sup> Достаточно концентрированные растворы  $\text{HNO}_2$  имеют голубую окраску.

нитриты могут попадать в организм через пищеварительный тракт, а летучие вещества (аммиак и оксиды азота) – через дыхательные пути.

**Аммиак.** Это бесцветный газ с едким запахом и жгучим вкусом. Смеси с воздухом, содержащие от 14 до 28% (об.)  $\text{NH}_3$ , взрывоопасны. Аммиак сильно раздражает слизистую оболочку и может даже вызвать рефлекторную остановку дыхания. Признаки отравления им бывают необычными. Например, не очень громкий звук вызывает судороги. ПДК аммиака в воздухе производственных помещений –  $20 \text{ мг/м}^3$  (отметим, что запах его ощущается уже при  $0,5 \text{ мг/м}^3$ ). Концентрацию  $250 \text{ мг/м}^3$  с трудом выдерживает в течение часа даже очень здоровый человек. Еще более высокое содержание аммиака вызывает химические ожоги глаз и поражения дыхательных путей, сопровождающиеся сильным кашлем и жжением в горле. Первая помощь – свежий воздух, обильное промывание глаз водой, вдыхание водяного пара, ингаляция 1%-ой уксусной кислотой. Хроническое отравление аммиаком приводит к ослаблению слуха, расстройству пищеварения, катару верхних дыхательных путей и т.п..

**Оксиды азота.** Оксиды азота ядовиты, кроме «веселящего газа», т.е. «закиси азота или оксида азота (I), но правильнее – оксид-нитрид азота (V) [24] (однако он обладает наркотическим действием, а токсичен при содержании в воздухе  $>20\%$ ). Оксид азота(II) – бесцветный газ при соприкосновении с воздухом при об.у. переходит в диоксид азота буро-красного цвета, который обладает характерным запахом. Оба вещества действуют в основном на слизистую оболочку дыхательных путей (при этом на ней образуются кислоты, а в крови появляются нитраты и нитриты). Кроме того, NO соединяется с гемоглобином, затрудняя дыхание.

Отравление данными оксидами азота (особо опасно для людей со слабым сердцем) проявляется лишь спустя несколько часов после вдыхания газа (в виде сухости во рту, кашля, иногда тошноты и рвоты, боли в груди, сильной одышки).

ПДК NO и  $\text{NO}_2$  в воздухе производственных помещений –  $5 \text{ мг/м}^3$ . Вдыхание в течение часа воздуха, содержащего  $500 \text{ мг/м}^3$  этих оксидов, может вызвать опасные для жизни заболевания. При **хроническом** отравлении наблюдается усиленное сердцебиение, катар дыхательных путей, кровохаркание, разрушение зубов.

Первая помощь при **острых** отравлениях – свежий воздух, кислородное дыхание, обильный прием молока, впрыскивание камфары, полный покой, тепло. Вызов врача.

### Лабораторная работа «АЗОТ»

#### ОПЫТ 1. Получение и свойства $\text{N}_2$

Собрать прибор (рис. 11). Насыпать в колбу (1) 1 г нитрита натрия, прилить по каплям концентрированный раствор хлорида аммония и (осторожно) нагреть колбу. Собрать выделяющийся газ в пробирку, имеет ли он запах, поддерживает ли горение зажженной лучинки.

#### ОПЫТ 2. Аммиак и его свойства

**А. Получение и идентификация.** Приготовить в ступке смесь из примерно равных частей хлорида аммония и гашеной извести. Обладает ли смесь запахом? Перенести ее в пробирку, которую заткнуть пробкой с газоотводной трубкой (рис. 12). Пробирку нагреть (под тягой) и поднести к концу трубки влажную розовую лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Каков запах газа?

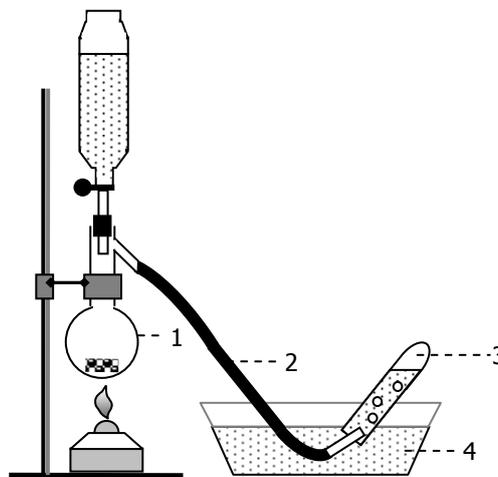
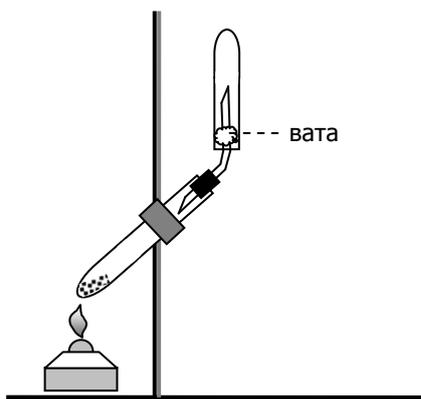


Рис. 11. Установка для получения азота



**Рис. 12.** Установка для получения аммиака

**Б. Растворение. «Малиновый фонтан».** стакан на 100 мл заполнить на  $\frac{2}{3}$  объема разбавленным раствором фенолфталеина. Собрать аммиак в пробирку объемом на 30–40 мл (рис. 12). О ее заполнении газом судить по изменению окраски влажной розовой лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

Не переворачивая пробирку, закрыть ее пробкой скороткой и тонкой стеклянной трубкой так, чтобы ее оттянутый конец находился **внутри пробирки**. В присутствии группы погрузить другой конец трубки в стакан с раствором фенолфталеина. Дождаться, пока жидкость поднимется по трубке. Что затем происходит? Почему? Полученный раствор сохранить для опыта Г.

**В. Гидратация.** Собрав аммиак в другую пробирку, проверить, действительно ли в присутствии аммиака лед тает быстрее, чем в воздушной среде. Почему?

**Г. Сдвиг равновесия.** Налить по 3 мл раствора, полученного в опыте Б, в три пробирки. Одну нагреть в пламени спиртовки до закипания раствора. (Чем объясняется снижение интенсивности окраски?)

Во вторую пробирку добавить 0,5 мл 2М NaOH, а к третьей прилить 0,5 мл 2М HCl. О направлении смещения равновесия в двух последних случаях судить по изменению цвета **розовой** лакмусовой бумажки, поднесенной к пробирке и по интенсивности **запаха** аммиака. Дать объяснения наблюдениям.

**Д. Получение «дыма».** На дно чашки Петри поместить 1 каплю концентрированного аммиака и (в присутствии группы) накрыть другой чашкой Петри, на которой «висит» капля конц. HCl, так, чтобы капли были как можно дальше друг от друга. Чем объяснить происходящее?

**Е. Окисление аммиака.** К 0,5 мл концентрированного аммиака добавлять по каплям при перемешивании 0,1М перманганат калия. Что наблюдается и почему?

**Ж. Получение и разрушение комплекса.** Налить в стакан на 50 мл 4 мл соли меди(II) и добавлять **при перемешивании** 6М аммиак до растворения выпадающего вначале осадка (каков его цвет?), не более. Затем по 0,5 мл полученного раствора (отметить его цвет) налить в три пробирки; одну сохранить для сравнения, во вторую прилить 2 мл 2М серной кислоты, а третью нагревать 10 мин. на водяной бане. Объяснить наблюдаемое. Оставшийся в стакане раствор сохранить для опыта 4В-2.

### ОПЫТ 3. Свойства солей аммония

**А. Разложение.** Растереть в ступке 0,5 г сульфата аммония и рассыпать примерно поровну в две сухие пробирки. Одну нагреть в пламени спиртовки до расплавления соли. Испытать выделяющийся газ с помощью влажной **розовой** лакмусовой бумажки. Что наблюдается и почему? После охлаждения добавить в обе пробирки по 2 мл воды и по 1 мл лакмуса. Объяснить наблюдение.

**Б. Тепловой эффект растворения.** В стакан на 100 мл с 5 мл воды, поставленный на мокрый картон, всыпать 10 г нитрата аммония и перемешать палочкой до растворения соли. Что наблюдается, если приподнять стакан? Почему?

**В. Восстановительные свойства.** Прокалить две медных проволоки в пламени спиртовки до почернения, затем одну оставить для сравнения, а вторую, «испачкав» в сухую соль хлорида аммония, внести в пламя спиртовки. Объяснить наблюдаемое.

#### ОПЫТ 4. Свойства солей гидроксиламина

**А. Определение pH.** Растворить лопаточку соли гидроксиламина в 1 мл воды. С помощью универсальной индикаторной бумаги (УИБ) испытать раствор, дать объяснение и сделать вывод. (Сохранить раствор для опыта Б)

**Б. Окислительные свойства.** Растворить несколько кристалликов соли Мора в 0,5 мл воды, добавить 6 капель 2М щелочи (что наблюдается и почему?) и затем прилить раствор, полученный в опыте А. Объяснить наблюдения.

**В. Восстановление.**

1. Железо(III). В две пробирки отобрать по 0,5 мл хлорида железа(III) и в одну из них добавить 4 кристаллика соли гидроксиламина. Нагреть до изменения цвета раствора от желтого до светло-зеленого. Затем прилить в обе пробирки по 0,5 мл 2М щелочи. Сравнить внешние эффекты в момент приливания и через некоторое время и объяснить различия.

2. Медь(II). К аммиачному раствору, полученному в опыте 2Ж, добавлять при перемешивании кристаллы соли гидроксиламина до обесцвечивания раствора, не более! Что наблюдается затем при встряхивании раствора на воздухе. Почему?

#### ОПЫТ 5. Оксиды азота

**А. Получение и свойства оксида азота(I).** Нагреть в тигле на плитке смесь нитрата аммония (высушенного при 105<sup>0</sup>С) с сухим песком. Испытать, горит ли интенсивнее лучинка над тиглем, чем просто на воздухе? Почему?

**Б. Получение и свойства оксида азота(II).** Собрать прибор (рис. 13) под тягой. Поместить в колбу (1) 5 г медных стружек и добавить 30 мл 30%-ной HNO<sub>3</sub>. Если реакция идет слабо, подогреть (осторожно!) колбу (1). Чем объяснить появление окраски газовой фазы в колбе? Какая реакция протекает в промывалке (2)?

Собрать оксид азота (II) в две широкие пробирки и закрыть их пробками. Газоотводную трубку (3) опустить в пробирку со свежеприготовленным раствором сульфата железа(II). Что наблюдается и почему? Результат показать группе и в ее присутствии испытать, что происходит при внесении в одну пробирку с собранным газом – горячей лучинки, в другую – зажженного фосфора. Объяснить наблюдения.

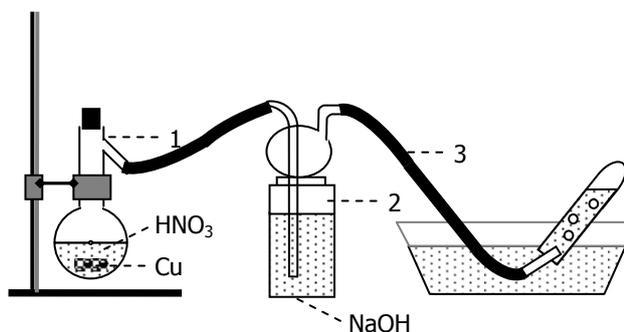


Рис. 13. Установка для получения оксида азота(II)

#### ОПЫТ 6. Свойства HNO<sub>2</sub>.

**А. Получение и разложение.** К 8

каплям насыщенного нитрита натрия добавить (под тягой) 8 капель 1М серной кислоты. Какова окраска раствора в первый момент после добавления? Отметить и объяснить последующее изменение его цвета. Какие газы выделяются? Почему?

**Б. Редокс-свойства.** В две пробирки налить по 1 мл нитрита натрия и по 0,5 мл 1М серной кислоты. Затем в одну добавить 1 каплю 0,1М перманганата калия, а во вторую – 1 мл иодида калия. Отметить и объяснить наблюдаемое.

**ОПЫТ 7. Свойства азотной кислоты.** (Опыт выполнять под тягой!)

**А. Разложение.** Налить по 1 мл конц. HNO<sub>3</sub> в 3 пробирки. Первую закрепить в штативе вертикально и, нагрев кислоту, в присутствии группы отметить изменение цвета раствора и газа над ним. Во вторую пробирку опустить кусочек лакмусовой бумаги, в третью – небольшую медную стружку. Что наблюдается и почему?

**Б. ОВР с металлами.** Проверить, с образованием какого продукта идет взаимодействие разбавленной азотной кислоты с цинком, отобрав для анализа 4 капли раство-

ра и добавив **реактив Несслера**<sup>1</sup>. (Под действием этого реактива ионы аммония образуют красно-бурый садок  $[\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{O}]\text{I}$ .)

**Внимание!** Все отходы, содержащие ртуть, после окончания опыта сливать в специальный сосуд (под тягой) — ни в коем случае не в раковину.

### **ОПЫТ 8. Окислительные свойства нитратов**

**А. Разложение нитрата щелочного металла.** Прокалить соль нитрата калия (или натрия) в тигле на электрической плите в течение 1 часа. Затем проверить, появились ли при прокаливании нитрит-ионы. Как это сделать?

**Б. Качественная реакция на нитрат-ионы.** К 8 каплям 0,5М нитрата калия в тигле добавить равное количество концентрированной щелочи и лопаточку порошка алюминия. Нагреть тигель на плитке. Определить запах выделяющегося газа, внести в его пары разовую лакмусовую бумажку. Объяснить наблюдаемое.

**В. Окисление органического вещества («огонь — художник»).** На листе фильтровальной бумаги нарисовать **насыщенным** раствором нитрата натрия (с помощью стеклянной палочки) линию так, чтобы она не пересекалась и не прерывалась, и вывести ее в низ листа. После **полного** высушивания поднести в **присутствии** группы тлеющую лучинку к месту вывода линии. Что наблюдается и почему?

**Г. Испытание пороха.** Растереть соль нитрата натрия и просушить в течение 15 мин на асбестированной сетке (на электроплите). Смешать высушенную соль ( $0,2\text{см}^3$ ) с меньшими (примерно в 4 раза) и равными между собой по насыпному объему тонко растертыми сухими порошками серы и угля. Затем поджечь смесь **длинной** лучинкой. Отметить и объяснить наблюдаемый эффект.

### **Дополнительный опыт. Анализ азотсодержащих солей**

Получить у препаратора три соли и определить, какая из них является хлоридом аммония, нитратом натрия и нитритом натрия, используя рН-метр или УИБ.

### **Вопросы к семинару по теме «АЗОТ»**

1. Нахождение азота в природе. Способы синтеза  $\text{N}_2$ , применение. Отличается ли по составу газ, синтезированный нагреванием смеси  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , от газа, полученного последовательным пропусканием воздуха через раствор  $\text{NaOH}$  и трубку с раскаленными медными стружками?
2. Электронная конфигурация молекулы  $\text{N}_2$  с точки зрения ММО. Возможные степени окисления N. Физические и химические свойства азота.
3. Методы связывания азота при сравнительно невысокой T.
4. Аммиак. Получение и применение. Его физические свойства;  $\text{NH}_3$  — как растворитель, собственная ионизация молекул жидкого аммиака.
5. Химические свойства аммиака. Какие продукты в зависимости от условий образуются при его сжигании? Почему в отсутствие воды затруднена реакция  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ? Можно ли сушить аммиак с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)?  $\text{P}_2\text{O}_5$ ?  $\text{CaCl}_2$ ?  $\text{CaO}$ ?
6. Как влияет на термическую устойчивость солей аммония природа аниона? Что будет, если банку с карбонатом аммония достаточно долго держать открытой? Можно ли эту соль использовать при выпечке теста? Почему при хранении в лаборатории склянок с  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  на их горлышках появляется белый налет, а на склянках с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — нет? Как разделить соли  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?

---

<sup>1</sup> Реактив Несслера можно приготовить самим: действием избытка иодида калия на раствор соли ртути(II) получить комплекс  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  и смешать его с равным объемом 2М щелочи.

7. Получение, структура и свойства гидразина, гидроксилamina и азидоводородной кислоты. Их соли. Можно ли получить нитрат гидразина? Почему при  $\text{pH} \cong 8$   $\text{NH}_2\text{OH}$  окисляет  $\text{HI}$  (продукты  $\text{I}_2$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$ ), а при  $\text{pH} > 9$  восстанавливает  $\text{I}_2$  (продукты  $\text{N}_2$  и  $\text{I}^-$ )?
8. Чем объяснить, что азиды свинца(II), ртути(II) и серебра(I) малорастворимы в отличие от азидов ЩМ? Почему смесь  $\text{HN}_3$  и  $\text{HCl}$  ведет себя (в какой реакции?) подобно «царской водке»? Расположите в ряд увеличения  $\text{pH}$  равномолярные растворы  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{HN}_3$ .
9. Оксиды азота. Структура, парамагнетизм, полярность молекул, получение, физические и химические свойства. Отношение к щелочам. Чем объясняется устойчивость оксидов при н.у.? Совпадают ли по абсолютному значению валентность и степень окисления азота в соединениях:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HN}_3$ ?
10. Изменится ли состав воздуха, если его нагреть до  $3000^\circ\text{C}$  и затем резко охладить? При каких условиях растворение  $\text{NO}_2$  в воде может протекать с образованием а)  $\text{HNO}_3$ ; б)  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HNO}_2$ ; в)  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}$ ?
11. К какому типу относится реакция  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{NOCl}$  в жидком  $\text{NO}_2$ ?
12. Гидроксиды азота, получение, структура молекул, свойства. Устойчивость. Как из разбавленной азотной кислоты получить концентрированную?
13. Чем объяснить, что азотная кислота слабее хлорноватой? Сравнить устойчивость, силу, редокс-активность и возможность взаимного вытеснения из солей кислот:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Почему при хранении концентрированной азотной кислоты она желтеет? Реакции азотной кислоты с металлами. Чем объяснить, что «царская водка» является более сильным окислителем, чем конц.  $\text{HNO}_3$ ?
14. Почему азотная кислота окисляет серебро, хотя  $E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$ , а  $E^0(\text{HNO}_3 / \text{NO}_2) = 0,78 \text{ В}$ ? Почему  $\text{FeS}$  растворим в  $\text{HCl}$ , а  $\text{CuS}$  нет, но оба растворяются в  $\text{HNO}_3$ ? (Образуется ли при этом сероводород?)
15. Соли. Применение. Их отношение к воде. Какие виды сырья требуются для производства  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ? Какое из этих удобрений дешевле?
16. В чем причина разных (каких?) продуктов разложения нитратов натрия, серебра(I) и свинца(II)? Почему нитроцеллюлоза является **бездымным** порошком?
17. Техника безопасности при работе с соединениями азота.
18. Дописать и уравнять реакции:
 

(1) $\text{NH}_3 + \text{CaOCl}_2 \rightarrow$	(12) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t}$
(2) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$	(13) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{t}$
(3) $\text{HN}_3 + \text{KI} \rightarrow$	(14) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t}$
(4) $\text{KNO}_2 + \text{Zn} + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 +$	(15) $\text{AgNO}_3 \xrightarrow{t}$
(5) $\text{HN}_3 + \text{HClO} \rightarrow$	(16) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
(6) $\text{NaNO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	(17) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
(7) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	(18) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
(8) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t}$	(19) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
(9) $\text{KNO}_3 \xrightarrow{t}$	(20) $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
(10) $\text{NH}_4\text{I} \xrightarrow{t}$	(21) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
(11) $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t}$	

## Фосфор и его аналоги

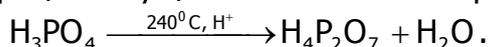
Наиболее активную модификацию фосфора – **белый** фосфор ( $P_4$ ) – получают из красного, выдерживая его **без доступа воздуха** при  $280\text{--}340^\circ\text{C}$  (длительным нагреванием ниже  $240^\circ\text{C}$  в отсутствие  $O_2$  можно осуществить **обратный** переход).

Белый фосфор представляет собой мягкую, как воск, прозрачную массу с чесночным запахом,  $t_{\text{пл.}}=44,1^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}}=240^\circ\text{C}$ . Практически не растворим в воде, но хорошо – в сероуглероде, хлористой сере, несколько хуже в бензоле, эфире. Поверхностно он окисляется на воздухе даже при об.у. (хотя и медленно) с образованием продуктов  $PO$ ,  $PO_2$ ,  $P_2O_3$ , в которых  $P$  находится в неустойчивом состоянии. С этим состоянием связаны электронные переходы, обеспечивающие свечение белого фосфора, которое хорошо видно в темноте.

Не только белый, но даже **красный**  $P$  реагирует с активными металлами со **взрывом**, образуя фосфиды, которые при действии воды дают водородные соединения  $P$ , **самовоспламеняющиеся** на воздухе.

При поджигании красный фосфор сгорает, переходя при достаточном избытке  $O_2$  в высший оксид  $P_2O_5$  (точнее  $P_4O_{10}$ ), способный активно поглощать влагу воздуха. При этом оксид (как и при действии воды) переходит в полиметафосфаты, например,  $(HPO_3)_4$ , причем **циклического** строения, ибо циклическим является  $P_4O_{10}$  [14].

При нагревании, как следствие разрыва циклов, получаются молекулы цепочечного вида:  $H_3PO_4 \cdot nH_3PO_3^1$ , которые, постепенно деполимеризуясь (быстрее при кипячении в присутствии азотной кислоты (катализатор)), дают вначале дифосфорную кислоту  $H_4P_2O_7$  и затем монофосфорную (т.е. ортофосфорную)  $H_3PO_4$ . Обратный процесс осуществляют тоже в присутствии  $HNO_3$ , но при более высокой  $T$ :



Поэтому дифосфорную кислоту называют также пирфосфорной («пир» по-гречески значит «огонь»). Дальнейшей конденсацией при нагревании до  $350^\circ\text{C}$  получают полифосфаты [24], которые дегидратировать глубже не удается, ибо значения их  $t_{\text{кип.}}$  ниже, чем температура обезвоживания. Различить кислоты  $P(V)$  между собой довольно легко, т.к. только полифосфат из-за высокого заряда полианиона сворачивает белок, а с нитратом серебра лишь  $H_3PO_4$  дает (при  $pH$  выше 5) желтый осадок ( $Ag_3PO_4$ ), остальные же кислоты  $P$  – белые осадки ( $Ag_4P_2O_7$  и  $AgPO_3$ ).

Из ортофосфатов растворимы все соли ЩМ (средние и кислые), а также дигидрофосфаты двухзарядных металлов(?), например: в  $100\text{ г } H_2O$  растворяется  $1\text{ г } Ca(H_2PO_4)_2$  (суперфосфат<sup>2</sup>), поэтому данное вещество является хорошим удобрением (быстро усваивается растениями). А  $CaHPO_4^3$  гораздо менее растворим ( $0,02\text{ г}$  в  $100\text{ г } H_2O$ ), как следствие, является удобрением пролонгированного (длительного) действия и особенно эффективен на кислых почвах (?).

Гидрофосфаты довольно легко образуются из нормальных солей под действием кислот, например серной, благодаря значительной прочности связи фосфат-ионов с протонами (для  $H_3PO_4$ :  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$ ). Дифосфорная

<sup>1</sup> Дайте графическое изображение молекул кислот фосфора циклического и цепочечного вида.

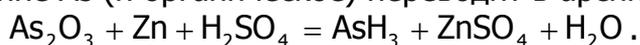
<sup>2</sup> Различают суперфосфаты **простой** (получен действием на  $Ca_3(PO_4)_2$  серной кислотой и потому содержащей балласт  $CaSO_4$ ) и **двойной** (не содержащей балласта, т.к. при его синтезе вместо  $H_2SO_4$  используют  $H_3PO_4$ ).

<sup>3</sup> Удобрение называется «преципитат», что значит «осажденный».

кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  более сильная ( $K_1 > 10^{-1}$ ,  $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_3 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_4 = 6,0 \cdot 10^{-9}$ ), но тоже, как и  $(\text{HPO}_3)_n$ , – слабый электролит, поэтому их соли гидролизуются. Это используется на практике, например, гексаметафосфат  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  применяют для умягчения воды и как антикоррозионное средство.

Поликислоты фосфора относятся к **изополисоединениям** («изо» означает «одинаковый»). Но фосфор способен формировать и **гетерополисоединения**, т.е. вещества, включающие в полимерный фрагмент оксоанионы **других** элементов, например  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  в соединении  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . Это осадок **желтого** цвета, который получается при действии на растворы фосфатов избытка молибдата аммония в азотнокислой среде (данная реакция является качественной на P(V)).

**Мышьяк(V)** в этих условиях образует аналогичный по составу (и тоже желтый) продукт, но арсенат-ионы легко отличить от фосфатных, т.к. они образуют **коричневый** осадок с  $\text{Ag}^+$  (желтый – лишь с арсенит-ионами). Кроме того, соединения мышьяка (в любой ст.ок.) можно идентифицировать с помощью **реакции Марша** (используется в судебной практике для установления факта отравления мышьяком). Ее суть заключается в том, что атомарный водород (как его получить?) любое соединение As (и органическое) переводит в арсин:



Отгоняющийся  $\text{AsH}_3$  на стенке стеклянной трубке при ее нагревании разлагается, образуя т.н. «мышьяковое зеркало». В отличие от «сурьяного зеркала», получающегося так же, мышьяковое растворяется при действии гипохлорита натрия.

Соединения **сурьмы(III)** и **висмута(III)** между собой можно различить по цвету их сульфидов; у сурьмы – оранжевый, а у висмута – черный. К тому же,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (в отличие от аналогичных соединений  $\text{Bi}^{3+}$ ) **амфотерны** и поэтому растворяются в избытке  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  соответственно. В последнем случае продукт – тиосоли  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ . Кроме того,  $\text{Sb}(\text{III})$ , в отличие от  $\text{Bi}(\text{III})$ , **восстанавливает**  $\text{KMnO}_4$ . Напротив, соединения  $\text{Bi}(\text{V})$  способны окислять  $\text{Mn}(\text{II})$  до перманганат-ионов.

### **Техника безопасности при работе с соединениями аналогов азота**

Работая с белым фосфором, нужно помнить, что в мелкодисперсном состоянии он воспламеняется **самопроизвольно** при об.у., а в виде куска – выше  $50^\circ\text{C}$ . Белый фосфор легко режется ножом, но эту операцию необходимо проводить под водой (лучше всего при  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ ), т.к. на воздухе он может загореться от трения. Хранят белый фосфор тоже под водой и по возможности в темноте. Высушивать его следует, прикладывая к нему фильтровальную бумагу, избегая трения или надавливания.

Значительна и **биологическая** активность белого фосфора. Поэтому нельзя брать его пальцами (только щипцами или пинцетом), ибо он вызывает труднозаживающие **ожоги**, которые к тому же могут быть причиной отравления организма. При ожоге лучшим средством служит марлевая повязка, пропитанная 5%-ным раствором  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{AgNO}_3$ , или  $\text{KMnO}_4$ , которые окисляют  $\text{P}_4$  до фосфат-иона.

Очень **ядовиты** пары белого фосфора, а также он сам при попадании в желудочно-кишечный тракт (доза 1 г – смертельна). При отравлении белым фосфором нужно принимать внутрь 1%-ный раствор  $\text{CuSO}_4$  (по чайной ложке через каждые 5 минут) до появления рвоты. Из соединений фосфора ядовиты фосфин (газ с запахом гнилой рыбы) и метафосфорная кислота (но не ортофосфорная). Очень токсичны соединения  $\text{As}(\text{III})$ , особенно летучие – в частности, ПДК арсина в воздухе всего

0,3 мг/м<sup>3</sup>. Мышьяк в организме блокирует фермент, который разлагает пероксидные соединения в крови, поэтому при достаточно большой дозе As наступает быстрая смерть. Действие соединений сурьмы мягче, а висмут токсичен почти как ртуть.

## Лабораторная работа «ФОСФОР И ЕГО АНАЛОГИ»

### ОПЫТ 1. Получение и свойства белого фосфора

Поместить в сухую пробирку лопаточку красного фосфора, закрыть пробирку ватой и осторожно нагреть (под тягой) до образования налета на стенках пробирки. Отметить цвет налета, пробирку внести в темноту и открыть. Что наблюдается?

Осторожно влить в пробирку по стенкам (чтобы смочить весь налет белого фосфора – зачем?) 2 мл хлороформа, затем с помощью палочки смыть им этот налет со стенок, дождаться растворения и в присутствии группы вылить полученный раствор на лист бумаги, стараясь разлить на большую площадь (под тягой). Что наблюдается после испарения растворителя и почему?

### ОПЫТ 2. Свойства красного фосфора

**А. Растворимость.** Растворяется ли красный фосфор в хлороформе. Почему?

**Б. Окислительные свойства.** Поместить в сухую пробирку 0,7 г красного фосфора и кусочек очищенного натрия (величиной с горошину). Закрепив в держателе, слегка подогреть пробирку на спиртовке в присутствии группы. Что наблюдается? Почему? После охлаждения опустить пробирку (тоже в присутствии группы) в кристаллизатор (чтобы вода набралась в нее). Объяснить наблюдаемое.

**В. Восстановительные свойства.** Испытать отношение красного фосфора к концентрированной азотной кислоте при нагревании. После прекращения выделения оксидов азота полученный раствор охладить, отфуговать и проанализировать на присутствие фосфат-ионов (с помощью каких реактивов это можно сделать?).

### ОПЫТ 3. Получение мета- и ортофосфорной кислот

**А. Синтез мета-кислоты.** Положить в фарфоровый тигель 1,5 г красного фосфора, укрепить в штативе стеклянную воронку, как показано на рис. 14. Зажечь фосфор с помощью горячей лучины (после этого лучину погрузить в раствор  $\text{KMnO}_4$  – зачем?). Опустить воронку на тигель на расстояние 1 см от стола. Что наблюдается? После прекращения горения вставить воронку в пробирку. Что происходит при выдерживании на воздухе продукта, осевшего на стенках воронки? Смыть его в пробирку 2 мл воды (с помощью капельницы) и сохранить для опыта Б.

**Б. Синтез ортокислоты.** Разделить раствор, полученный в опыте А, на две пробирки, содержимое одной из них после добавления 0,5 мл концентрированной азотной кислоты прокипятить в течение 10 мин. Оба раствора сохранить для опыта В.

**В. Качественная реакция на P(V).** Отобрать по 2 капли растворов (полученных в опыте Б) в две другие пробирки, добавить по 2 мл молибденовой жидкости<sup>1</sup> и нагреть на водяной бане. Отметить внешний эффект. Можно ли с помощью этой реакции отличить данные кислоты друг от друга? Оставшиеся растворы нейтрализовать (по УИБ) содой или аммиаком (тщательно перемешивая!) до  $\text{pH} \approx 5$  (зачем?) и сохранить для анализа, описанного в опыте 4.

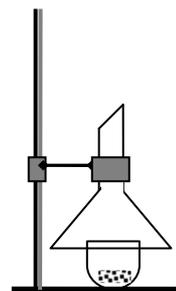


Рис. 14. Установка для получения оксида фосфора(V)

<sup>1</sup> Для приготовления молибденовой жидкости смешивают равные объемы 35%  $\text{HNO}_3$  и 10% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Через 2 дня отстаивания осторожно сливают раствор с осадка (если он образовался).

#### **ОПЫТ 4. Анализ фосфат-ионов**

**А. Реакция сворачивания белка.** Налить в три пробирки по 1 мл раствора белка<sup>1</sup>, затем в первую и вторую добавить равные объемы соответственно первого и второго растворов, полученных в опыте 3А, а в третью – дифосфата натрия. Затем приливать по каплям (во все пробирки одновременно) 1М уксусную кислоту до появления мути в **одной** из пробирок. Какой из анионов сворачивает белок?

**Б. Реакция с нитратом серебра.** К 1 мл раствора дифосфата натрия добавить 3 капли нитрата серебра. Что наблюдается? Аналогичные реакции провести с растворами, полученными в опытах 3А и 3Б. Можно ли с помощью данных реакций (пункты А и Б) отличить метафосфат-, ортофосфат- и дифосфат-ионы друг от друга?

#### **ОПЫТ 5. Растворимость фосфатов**

Получить фосфат Fe(III) (Как?). Растворяется ли он в 1М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ? а в 1М  $\text{HNO}_3$ ?

К 1 мл раствора хлорида кальция в одной пробирке добавить 1 мл дигидрофосфата натрия, во второй – гидрофосфата натрия. Что наблюдается и почему?

#### **ОПЫТ 6. Гидролиз солей фосфорной кислоты**

В три стаканчика на 50 мл налить по 20 мл растворов фосфата, гидро- и дигидрофосфатов натрия, измерить их значения pH и объяснить результаты.

#### **ОПЫТ 7. Свойства простого вещества висмута**

Получить  $\text{Bi}^0$  восстановлением цинком из раствора соли в двух пробирках. Одну сохранить для демонстрации, а висмут в другой разделить на две порции и испытать отношение его к **разбавленной** азотной кислоте (растворяется ли он в **конц.**  $\text{HNO}_3$ ), и к **разб.**  $\text{HCl}$ . Что наблюдается и почему?

Слить раствор с висмута в последнем случае и обработать металл **конц.**  $\text{HCl}$  при нагревании. Что происходит? (Те же ли результаты получатся в опытах с сурьмой?)

#### **ОПЫТ 8. Кислотно-основные свойства гидроксидов**

К 1 мл соли  $\text{Bi(III)}$  добавить по каплям при перемешивании 1М щелочи до нейтрализации кислой среды (не более!). Продукт разделить на три пробирки. В одну прилить избыток **конц.**  $\text{NaOH}$ , а в другую – 0,5 мл **конц.**  $\text{HCl}$ , третью оставить для сравнения. Провести те же испытания с солью  $\text{Sb(III)}$ . Объяснить результаты.

#### **ОПЫТ 9. Получение и свойства сульфидов**

Поместить в две пробирки по 6 капель солей сурьмы(III) и висмута(III), добавить по 3 капли сульфида натрия. Отметить внешние эффекты. Проверить, отбирая небольшие части осадков, растворяются ли они в избытке  $\text{Na}_2\text{S}$ ?

#### **ОПЫТ 10. Восстановительные свойства $\text{Sb(III)}$ и $\text{Bi(III)}$**

В две пробирки поместить по 3 капли 0,1М перманганата калия и 6 капель 2М азотной кислоты. Добавить (по 4 капли) в одну пробирку раствора соли сурьмы(III), во вторую – соли висмута(III). Одинаковы ли внешние эффекты в обеих пробирках? Подтверждают ли значения ОВП реагентов результаты опыта?

#### **ОПЫТ 11. Синтез и свойства соединения висмута(V)**

Получить гидроксид висмута(III), прилив к 4 каплям нитрата висмута(III) 0,5 мл 40%-ной щелочи, затем добавить 2 лопаточки персульфата калия, тщательно перемешать и нагреть на водяной бане до образования бурого осадка.

Осадок взмутить, разделить на две пробирки, отделить от раствора фугованием и промыть три раза водой от щелочи (каждый раз взмучивая осадок в воде и потом отфуговывая его). Затем в одну из пробирок добавить 1 мл 3М азотной кислоты и 1 каплю 0,1М соли марганца(II); тщательно перемешать, нагреть на водяной бане в течение 10мин. и отфуговать осадок. Отметить и объяснить цвет раствора.

---

<sup>1</sup> Белок одного яйца разводят в 400 мл воды, тщательно перемешивают палочкой и отфильтровывают.

## ОПЫТ 12. Получение и свойства КС висмута(III)

Поместить в пробирку 6 капель раствора соли висмута(III) и 1 каплю иодида калия, отметить внешний эффект и затем добавлять KI по каплям при энергичном перемешивании **лишь до момента** растворения осадка. Отметить цвет раствора и к половине его прилить 0,5 мл воды (что наблюдается и почему?), затем нагреть содержимое данной пробирки и объяснить внешний эффект происходящей реакции.

### Дополнительный опыт. «Вспышка в темноте»

Соскрести намазку со спичечного коробка (предварительно просушив его) так, чтобы получился мелкодисперсный порошок, уплотнить его в пробирке ватным тампоном (через который заранее продеть нитку) и сильно нагреть намазку. Затем в темноте быстро выдернуть ватный тампон за нитку. Что наблюдается и почему?

### Вопросы к семинару по теме «ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ»

1. Чем определяется форма нахождения аналогов азота в природе? Получение простых веществ.
2. Почему при достаточно высокой температуре восстановление фосфата кальция углем возможно, хотя для этого процесса  $\Delta G^0 \gg 0$  ?
3. Структура простых веществ. Чем объяснить, что при конденсации паров получается белый P, а не красный? Почему белый фосфор хранят под водой? (Какие соединения могут содержаться в воде, в которой его хранят?) Изменится ли воспламеняемость белого P после обработки раствором  $\text{CuSO}_4$  ? Почему?
4. Зависимость свойств простых веществ от структуры. Как отличить As от Sb, а Sb от Bi? Почему белый фосфор плавится при более низкой температуре, чем красный? Устойчивые ст.ок. элементов. Взаимодействие простых веществ с конц. и разб.  $\text{HNO}_3$ , со щелочами. Почему соединения сурьмы(V) более устойчивы, чем висмута(V), но менее устойчивы, чем фосфора(V)?
5. Соединения со ст.ок. элемента (-3). Получение и свойства. Почему фосфин менее растворим в воде, чем аммиак? Значение pH водного раствора  $\text{PH}_3$  ?
6. Каковы продукты нагревания  $\text{AsH}_3$  без доступа воздуха и сжигания арсина? Одинаковые ли продукты действия  $\text{NH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  на раствор  $\text{AgNO}_3$  ?
7. Оксиды, галиды и оксогалиды фосфора и его аналогов. Получение, структура и свойства. Почему при взаимодействии  $\text{P}_2\text{O}_5$  с водой вначале образуется полимерная метакислота, далее – дифосфорная, а лишь затем ортофосфорная кислота? Что такое «белый мышьяк»?
8. Какие из галидов:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ , – можно отнести к солям?
9. Почему комплексы состава  $\text{M}[\text{ЭCl}_6]$  не образуются для фосфора, но устойчивы для сурьмы? Какова форма частиц:  $\text{AsCl}_3$ ,  $[\text{AsCl}_4]^-$ ,  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ ? Какая из связей: Э – Э, Э – Н, Э – О, Э – F, Э – Cl, – более прочна для P, чем для N? Почему?
10. Синтез гидроксидов p-элементов V группы, их структура. Чем объяснить увеличение значения к.ч. в сложных соединениях при переходе от азота к сурьме?
11. Написать реакции получения фосфорной кислоты из а) фосфата; б) из фосфора; в) из  $\text{PCl}_3$ . Как из фосфора синтезировать  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ?
12. Свойства гидроксидов. Зависимость их кислотных свойств от ст.ок. Э.
13. Соли, полифосфаты. Условия их получения. Как перевести фосфат в полифосфат? Применение соединений p-элементов V группы. Удобрения.

14. Почему ортофосфат серебра не осаждается в сильноокислой среде? Какие элементы V группы и в какой ст.ок. могут дисмутировать?
15. Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута. Их растворимость. Токсичность соединений фосфора и его аналогов.
16. Закончить и уравнивать реакции:
- |  |   |
|--|---|
| (1) $\text{NaBiO}_3 + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$  | (12) $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| (2) $\text{NaBiO}_3 + \text{HCl}(\text{разб.}) \rightarrow$  | (13) $\text{BiCl}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$            |
| (3) $\text{H}_3[\text{SbCl}_6] + \text{Zn} \rightarrow \text{SbH}_3 +$   | (14) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{t}$                                      |
| (4) $\text{NaSbO}_2 + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] +$  | (15) $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \xrightarrow{t}$                           |
| (5) $(\text{HPO}_3)_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  | (16) $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \xrightarrow{t}$                                     |
| (6) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$  | (17) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$                   |
| (7) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$  | (18) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$               |
| (8) Какова среда в растворах солей:<br>$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ? | (19) $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$        |
| (9) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{t}$  | (20) $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$                               |
| (10) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KOH} \rightarrow$  | (21) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$                              |
| (11) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{HCl} \rightarrow$  |   |

## ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ I

1. Водород. Его особенности. Распространенность. Природные соединения. Изотопы. Промышленные и лабораторные методы получения водорода. Применение.
2. Физические и химические свойства  $\text{H}_2$ . Атомарный водород. Соединения H с s- и p-элементами. Получение, свойства, применение. Растворимость  $\text{H}_2$  в металлах.
3. Галогены. Общая характеристика. Электронная конфигурация  $\text{F}_2$  с позиции ММО. Распространенность, природные соединения, изотопы. Получение, сравнительная характеристика физических свойств, применение галогенов.
4. Сравнительная характеристика окислительной и восстановительной способности  $\text{F}_2$ . Особенности фтора. Реакции  $\text{F}_2$  с водой, со щелочами при разной T.
5. Галиды водорода. Их синтез, сравнительная характеристика свойств. Особенности фторида водорода. Соединения галогенов с металлами и неметаллами. Получение, взаимодействие с водой, растворимость.
6. Оксиды галогенов. Их термодинамическая характеристика, способы синтеза. Свойства, применение. Особенности соединений фтора с кислородом.
7. Кислородосодержащие кислоты галогенов. Сравнительная характеристика их устойчивости, кислотных и окислительно-восстановительных свойств. Способы получения кислот и их солей. Применение. Белильная известь.
8. Интергалиды и оксогалиды галогенов. Их синтез. Агрегатное состояние и химические свойства (образование комплексов, взаимодействие с водой, окислительно-восстановительная активность). Применение.
9. Общая характеристика халькогенов. Распространенность, природные соединения. Лабораторные и промышленные способы получения. Аллотропные видоизменения простых веществ, их физические свойства. Парамагнетизм.
10. Сравнительная характеристика редокс-свойств халькогенов. Дисмутация. Особенности кислорода и озона. Применение простых веществ.

11. Водородные соединения халькогенов. Сравнительная характеристика их структуры с позиции МВС. Физические свойства. Токсичность.
12. Зависимость кислотных и редокс-свойств  $H_2X$  от природы X. Халькогениды металлов. Получение, растворимость, гидролизуемость. Полихалькогениды водорода и металлов. Сульфаны. Синтез, термическая и гидролитическая устойчивость. Окислительно-восстановительные свойства перхалькогенидов.
13. Пероксид водорода. Структура. Физические и химические свойства. Получение. Соли  $H_2O_2$ . Синтез и свойства (в сравнении) моно- и двунадсерной кислот.
14. Устойчивость ионов  $O_2^+$ ,  $O_2^{+2}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{-2}$  с позиции ММО. Примеры соединений, содержащих такие частицы.
15. Типы гибридизации орбиталей халькогенов в оксидах; их структура, физические свойства, получение и практическое использование. Отбеливающие свойства сернистого газа. Промышленный способ синтеза оксидов серы.
16. Получение кислородосодержащих кислот халькогенов и их солей. Поликислоты. Особенности синтеза кислот теллура. Кислотные свойства гидроксидов, форма их молекул, устойчивость, особенность структуры молекул сернистой кислоты.
17. Сравнительная характеристика редокс-свойств оксидов и гидроксидов халькогенов. Дисмутация. Тиокислоты и их соли. Взаимодействие серной и селеновой кислот с галогенид-ионами и с металлами. Растворимость солей (сульфитов и сульфатов), их практическое использование.
18. Производство серной кислоты, применение. Политионовые и политионистые кислоты и их соли. Синтез, устойчивость, форма молекул, химические свойства.
19. Галогениды и оксогалогениды халькогенов. Хлористая сера, гексафторид серы(VI). Получение, свойства, применение.
20. Общая характеристика р-элементов V группы. Нахождение в природе. Получение и применение простых веществ. Их модификации, зависимость физических свойств от структуры.
21. Характерные ст.ок. р-элементов V группы. Редокс-свойства простых веществ. Взаимодействие их с азотной кислотой и со щелочами.
22. Соединения с водородом. Получение. Токсичность. Химические и физические свойства. Реакции с водой и кислотами. Способы синтеза аммиака в промышленности и в лаборатории. Его применение. Азотные удобрения.
23. Гидразин, гидроксилламин,  $HN_3$ . Получение, свойства, применение.
24. Способы связывания азота в природе и промышленности. Синтез и применение оксидов азота. Характеристика их молекул с позиций МВС и ММО. Устойчивость, физические и химические свойства, токсичность.
25. Оксиды фосфора и его аналогов. Получение и применение. Их устойчивость. Взаимодействие с водой, кислотами, щелочами.
26. Синтез гидроксидов фосфора и его аналогов. Структура молекул с позиции МВС. Характеристика кислотно-основных свойств. Применение.
27. Окислительно-восстановительные характеристики кислот азота и их солей. Механизм действия «царской водки». Редокс-свойства гидроксидов фосфора и его аналогов. Растворимость их солей. Фосфорные удобрения.
28. Получение полифосфорных кислот, структура их молекул, химические свойства. Как различить орто-, мета- и пирофосфорную кислоты?
29. Соединения р-элементов V группы с галогенами. Оксогалиды, синтез, структура, свойства, применение. Сульфидные соединения, получение и свойства.

## ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

### Получение простых веществ

Углерод в виде угля, копоти, сажи известен издревле, ибо горение углеродсодержащих веществ было первым химическим процессом, которым заинтересовался человек около 100 тыс. лет назад. В Средние века считали, что уголь – это почти чистый флогистон (поскольку при его горении остается лишь немного золы), а то, что это простое вещество, установил Лавуазье (исследуя процессы его горения). В 1787 г. элемент, образующий уголь, был назван «карбогеном», т.е. углеродом. (Корни латинского слова «карбо» и русского «уголь» – «кар» и «гар» означают «гореть», «нагревать»). Исследуя продукты сжигания алмаза, Лавуазье установил, что и он является простым веществом углерода. Природный графит алхимики долго считали свинцовым блеском и лишь в 1799 г. превратив алмаз в графит, а затем в угольную кислоту, поняли, что это тоже простое вещество углерода.

Природные соединения кремния известны были давно – это горный хрусталь, драгоценные камни (аметист, топаз, оникс и др.). Латинское его название «силициум» получено от «силика» (кремнезем), которое в свою очередь образовалось от слова «силекс» (крепкий, кремь). Русское название «кремний» тоже происходит от древнеславянских слов: крепкий, кремь (название камня). Попытки выделить свободный кремний предпринимались ещё в XVIII веке, а впервые он был получен в 1823 г. из  $\text{SiF}_4$  восстановлением с помощью калия. Германий считают четырёхжды рожденным: в 1871 г. он был предсказан Д.И.Менделеевым, получен спустя 15 лет немецким ученым Винклером (и назван им в честь его родины), в 1948 г. Ge был открыт как очень эффективный полупроводник ( $\lambda=10^{-3}$ ), а в 1967 г. обнаружили необычайную биологическую активность соединений германия. Они повышают устойчивость к радиации, снижают заболеваемость раком, улучшают состав крови, заживляют раны и являются безвредным обезболивающим средством. И всё это благодаря способности Ge (IV) захватывать электроны и передавать их положительно заряженным ионам. Германий, будучи рассеянным элементом, присутствует в природе везде, а из растений повышенное его содержание имеют женьшень, алоэ, чеснок, трубчатые грибы, чайный лист – и может быть, поэтому они столь лечебны.

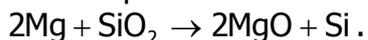
Олово и свинец входят в семерку металлов древности (наряду с Fe, Cu, Ag, Au и Hg). Латинское название «станнум», означающее «стоячая вода», видимо, дано элементу за внешнее сходство с нею. Слово «олово», возможно, образовалось от названия хмельного напитка «оловина», который, как и другие вина, хранили в свинцовой посуде<sup>1</sup>, а олово вплоть до XVII века считали белым свинцом, в отличие от настоящего – серого. От слова «вино», вероятно, образовано и русское «свинец». Известен же свинец с 3-2-го тысячелетия до н.э. В частности, в Египте из него делали печати, статуи богов и царей, большие кирпичи (болванки), различные предметы быта, а также таблички для письма острым предметом<sup>2</sup>. Позднее римляне из свинца делали трубы для водопровода.

Происхождение латинского названия «плюмбум» неизвестно. Предполагают, что оно имеет общий корень со словом «молес», что значит «тяжесть».

<sup>1</sup> При хранении вина в свинцовой посуде за счет частичного растворения свинца, оно приобретало особый вкус, который высоко ценили, несмотря на возможность отравления соединениями свинца.

<sup>2</sup> Твердость свинца по шкале Мооса всего 1,5, мягко и олово (1,8), в то время как у Ge твердость равна 6.

В современных лабораториях кремний можно получить нагреванием смеси магниевых порошков с избытком кремнезема при высокой температуре:



(Для отделения от оксида магния и избытка кремнезема продукт реакции **последовательно** обрабатывают кислотами: HCl и HF.) При этом образуется аморфная мелкодисперсная модификация Si бурого цвета<sup>1</sup>.

С помощью магния можно восстановить и углерод из его диоксида. Для этого подожженную магниевую ленту вносят в сосуд с CO<sub>2</sub>, где Mg продолжает гореть, покрывая стенки и дно сосуда смесью белого налета (MgO) и черного (сажа).

Однако в лаборатории уголь обычно получают из **органических** веществ, например, обезвоживая сахар серной кислотой или прокаливая опилки древесины без доступа воздуха. В первом случае образуется сажа, во втором – так называемый **древесный** уголь, а наряду с ним – побочные продукты: жидкая фракция (вода, фенол и др.) и газообразная (водород, низшие углеводороды и др.).

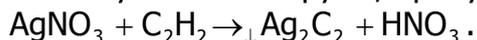
### Перкарбиды

При спекании негашеной извести и угля в зависимости от **соотношения** данных компонентов и **температуры** процесса получается или карбид Ca<sub>2</sub>C (при t > 2800<sup>0</sup>С), или перкарбид CaC<sub>2</sub> (при t > 2200<sup>0</sup>С). (Последнее вещество называют также ацетиленидом, поскольку его можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> на металл.)

Перкарбид кальция имеет **ионную** решетку (в узлах которой находятся катионы Ca<sup>2+</sup> и анионы C<sub>2</sub><sup>2-</sup>), поэтому **термически** устойчив (об этом можно судить по температуре его синтеза), но зато **водой** разлагается практически **необратимо** (гидролиз по аниону), т.к. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub> очень слабая кислота (K<sub>1</sub> = 10<sup>-14</sup>).

Эту реакцию применяют на практике для получения ацетилена в сварочных аппаратах. Причем ацетиленовое пламя легко регулируется изменением скорости подачи газов: H<sub>2</sub>C<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. При **недостатке** O<sub>2</sub> из-за неполного окисления углеводорода (лишь до С) образуется белое коптящее **восстановительное** пламя, которое используют при сварочных работах (чтобы не допустить окисления свариваемых поверхностей). При **достаточном** количестве O<sub>2</sub><sup>2</sup> получается синее **окислительное** пламя, применяемое для резки металлов, ибо его температура достигает 3000<sup>0</sup>С из-за большого теплового эффекта реакции **полного** сгорания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (300 кДж/моль).

Отметим, что получать ацетилен гидролизом перкарбидов ЩМ (в частности, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) нельзя, т.к. из-за слишком ионной связи в них процесс идет со взрывом. Напротив, перкарбиды d-металлов, благодаря преимущественно **ковалентной** связи между М и С, устойчивы к действию воды: **не гидролизуются** и **не растворяются** в ней. Поэтому их синтезируют, пропуская ацетилен через растворы солей:



Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub> – бледно-зеленый осадок, в сухом виде при нагревании взрывается (продукты: Ag, С и CO<sub>2</sub>), т.е. ацетилениды d-М, в отличие от перкарбидов активных М, **нетермостойки** (из-за сильного **поляризующего** действия катиона на анион).

<sup>1</sup> Перекристаллизацией аморфного кремния из расплава Al или Zn можно получить кристаллический Si – темно-серого цвета с металлическим блеском.

<sup>2</sup> Слишком большой ток кислорода лишь охлаждает пламя.

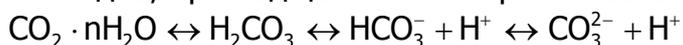
## Кислородосодержащие соединения. Фторсиликаты

**Углекислый газ** в лаборатории получают не термическим разложением природных карбонатов (как в промышленности), а действием на них (известняк или мрамор) раствором HCl, т.е. более дорогим методом. Но его в лаборатории проще организовать и легче регулировать. Используют и CO<sub>2</sub> из баллонов, где он находится под давлением 60 атм. (которое уже при об.у. переводит его в жидкое состояние).

Повышение давления резко увеличивает также растворимость CO<sub>2</sub> в воде: при t=15<sup>0</sup>C и p=1 атм. в 1 объеме воды – 1 объем CO<sub>2</sub>, а при p=50 атм. – 27 объемов CO<sub>2</sub> (это используется для приготовления газированных напитков).

Состав водного раствора CO<sub>2</sub> сложен: основная его часть образует гидраты CO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (из насыщенного раствора CO<sub>2</sub> на холоду выделены кристаллы состава CO<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), гораздо меньшая доля присутствует в виде молекул слабого электролита H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (K<sub>1</sub> = 10<sup>-4</sup>, K<sub>2</sub> = 10<sup>-11</sup>). Поэтому вода, находящаяся в равновесии с воздухом и содержащая примерно 0,5 мг CO<sub>2</sub> в 1 л, имеет почти нейтральную среду (pH = 5,7). (Чистый CO<sub>2</sub> насыщает воду при об.у. до 0,4M раствора с pH = 3,7.)

Очевидно, при подщелачивании равновесие процессов:



практически полностью смещается вправо, т.е. в сторону карбонат-ионов.

Качественной реакцией на углекислый газ является помутнение известковой воды из-за образования карбоната кальция. Однако при дальнейшем пропускании CO<sub>2</sub> он переходит в растворимый гидрокарбонат, и муть исчезает. Но она снова появляется при кипячении полученного раствора вследствие усиления гидролиза по аниону, а также из-за неустойчивости углекислоты и летучести CO<sub>2</sub>. Однако, несмотря на летучесть, CO<sub>2</sub> легко вытесняет менее летучие кислоты: HCl, HNO<sub>3</sub> и даже H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, – из растворов соответствующих солей **кальция** (почему?), а также кремниевую кислоту из силикатов ЩМ. Причина последнего – склонность H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> к полимеризации и, как следствие, к образованию **осадка** [24].

Причем при высоких концентрациях кремниевая кислота образует **гель**, т.е. ее раствор «схватывается» (что используется для получения **нелекучих** электролитов в батарейках), а при низких концентрациях – **золь**, т.е. **текучий** коллоид [23].

Даже без подкисления раствор силикатов щелочных металлов содержит полимеры. Например, в кристаллах «растворимого стекла», которое условно записывается формулой Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, на 1 моль Na приходится 3 моль Si, поскольку в нем присутствуют не только моносиликат-анионы, но и дисиликат-, трисиликат- и др.

Кроме того, растворяясь в воде, силикат натрия сильно гидролизуется<sup>1</sup> по указанным анионам (в 0,005M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> α<sub>r</sub> = 28%), что еще более увеличивает их полимеризацию. Когда такой раствор используют в качестве клея (он называется конторским или силикатным, а также «жидким стеклом»), то гидролиз и полимеризация под действием CO<sub>2</sub> воздуха протекают столь глубоко, что происходит **отвердевание** раствора (вследствие чего и осуществляется склеивание).

С другой стороны, в гексафторосиликатах из-за координационной насыщенности кремния (в отличие от триоксосиликатов) полимеризация не наблюдается. При-

---

<sup>1</sup> Гидролизуется не только «растворимое стекло», но и обычное оконное. Так, в мелкоизмельченном состоянии, контактируя с водой, оно заметно подщелачивает ее.

чем фторокремниевая кислота  $H_2[SiF_6]$ , в отличие от ее солей, в свободном виде нестабильна<sup>1</sup> (?). Отметим, что фторсиликаты многих многозарядных металлов, в частности,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  (а также аммония), хорошо растворимы; и напротив, соли бария, ЩМ (кроме Li и Cs) малорастворимы. Так, массовая доля  $Na_2SiF_6$  в его насыщенном растворе – всего 0,7%,  $K_2SiF_6$  – 0,2%, а  $BaSiF_6$  – 0,01%.

В отличие от фторосиликатов, оксосиликаты всех металлов (кроме ЩМ) малорастворимы. Поэтому, если кристаллы растворимой соли  $M^{n+}$  поместить в «жидкое стекло», то они тут же покрываются пленкой малорастворимого силиката этого металла, причем пленка настолько плотная, что она проницаема лишь для молекул воды, но не для более крупных гидратированных ионов соли.

Как следствие, вода под действием осмотического давления всасывается под пленку и разрывает ее. В месте разрыва образуется новая пленка, но так как она **тоньше**, чем в других местах, то именно она опять рвется, и все повторяется снова и снова. А внешне это выглядит как рост «водорослей». И если брать несколько различно окрашенных (за счет катионов) солей, то силикатные «водоросли» оказываются разноцветными. Так «выращивают» причудливый «неорганический сад».

При действии хлороводородной кислоты «водоросли» ломаются и обесцвечиваются, т.к. ионы металлов «вымываются» из силикатов в раствор (ибо при этом образуется **малорастворимая** кремниевая кислота).

### Уголь и силикагель как сорбенты

Поверхностные атомы любого твердого тела способны формировать связи с молекулами газа или жидкости (как результат межмолекулярного взаимодействия) и таким образом **удерживать** частицы на поверхности. Такое явление называется **сорбцией** (от греческого «сорбео» – «поглощаю»).

И если твердое вещество пронизано **большим** количеством открытых пор, а значит, имеет высокоразвитую (**разветвленную**) поверхность, то сорбция происходит **в значительной** степени. Такие вещества называются **сорбентами**<sup>2</sup>. К ним относится, в частности, силикагель, синтезированный в специальных условиях (площадь его поверхности может быть до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также древесный уголь. Его получают прокаливанием (без доступа воздуха) стружек древесины. И поскольку в древесине много каналов и пор, по которым перемещались растворы, питавшие живое дерево, то при прокаливании образуется углеродистый скелет с **очень развитой** пористой структурой. Так, площадь поверхности 1 г угля после активации (обработки горячим паром, освобождающей поры от смолистых веществ) выше  $1700 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Силикагель и активированный уголь широко используются как сорбенты на практике. Так  $SiO_2$ , высушенный при  $150^\circ\text{C}$ , поглощает столько влаги, что его масса увеличивается в 1,5 раза, т.е. он является эффективным осушающим средством.

Древесный уголь применяется для очистки сахарных сиропов, этилового спирта, растительных масел и др. от примесей. При этом через колонку, заполненную гранулами сорбента, пропускают загрязненную жидкость, а вытекает она из колонки очищенной. Когда же уголь насытится примесями, его заменяют на «свежий», а отработанный восстанавливают, извлекая из него примеси горячим паром.

<sup>1</sup> При охлаждении из концентрированных растворов выпадает неустойчивый продукт  $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$  (т.пл.= $19^\circ\text{C}$ ), который отщепляет фтороводород.

<sup>2</sup> Т. Ловиц еще в XVIII в. открыл сорбцию и применил ее на практике (для очистки жидкостей от примесей).

Активированный уголь в таблетках или в виде порошка продается в аптеках. Его применяют внутрь при вздутиях живота и отравлениях (он сорбирует газы и яды из желудочно-кишечного тракта). Используется активированный уголь и в противогазах для поглощения вредных веществ, отравляющих воздух.

### **Техника безопасности при работе с соединениями углерода и кремния**

Из соединений углерода наибольшую опасность представляет так называемый **угарный газ**, т.е. оксид углерода(II), с которым люди часто сталкиваются и в быту, ибо он образуется при неполном сгорании любого С-содержащего топлива.

Угарный газ в смеси с воздухом взрывоопасен при концентрациях от 12,5 до 74,2% (об.). А главное, он является **ядом** (его ПДК в воздухе промышленных предприятий составляет 30 мг/м<sup>3</sup>).<sup>1</sup> Ядовитость СО объясняется сродством к нему гемоглобина, в 300 раз превышающем сродство к кислороду. Вследствие этого оксид углерода(II) вытесняет кислород из крови, что ведет к нарушению транспорта O<sub>2</sub>, а значит, к развитию кислородной недостаточности, угнетению тканевого дыхания и, если не принять меры (описанные ниже), то к летальному исходу.

Особая опасность связана с тем, что СО – **бесцветный газ, не имеющий запаха**. Подчеркнем, что он слабо поглощается активированным углем обычного противогаза, и надо использовать специальные **гопкалитовые** противогазы, коробку которых заполняют смесью различных оксидов (в основном MnO<sub>2</sub> и CuO, а также Ag<sub>2</sub>O). Эти смеси катализируют окисление СО до СО<sub>2</sub> кислородом воздуха.

Признаком отравления оксидом углерода(II) являются головокружение, слабость, рвота, шум в ушах, головная боль, судороги и потеря сознания. Пострадавшего нужно вынести на свежий воздух, положить холодный компресс на голову, ослабить туго затянутые места одежды и применять (до четырех часов) искусственное дыхание с кислородом – чистым или с добавлением СО<sub>2</sub> (до 5%). Полезно также кратковременное вдыхание паров нашатырного спирта. После того, как пострадавший придет в себя, его необходимо держать в тепле, завернув в одеяло и согревая грелками, а также поить крепким чаем или кофе. Вызвать врача.

Многие горючие материалы опасны не только при неполном их сгорании, но и при хранении, т.к. их окисление кислородом воздуха (хотя и медленное) вызывает **саморазогрев** и, как результат, воспламенение (в частности может загореться самопроизвольно навоз или уголь, хранящиеся в больших количествах достаточно толстым слоем). По этой же причине нельзя складывать в кучи промасленные тряпки.

Газообразные углеводороды, в частности **ацетилен**, могут давать взрывоопасные смеси с воздухом. Поэтому опыты, сопровождающиеся их выделением, нужно проводить под тягой. К тому же ацетилен, получаемый из CaC<sub>2</sub> действием воды, содержит вредные примеси H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> (они и придают ему неприятный запах, который всегда ощущается при проведении ацетиленовой сварки).

Из соединений кремния ядовиты тетрафторид кремния и все фторосиликаты. Нужно также помнить, что раствор Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> имеет **сильнощелочную** среду.

---

<sup>1</sup> Углекислый газ менее токсичен – отравление наступает при 5%-ном его содержании во вдыхаемом воздухе из-за нарушения равновесия «O<sub>2</sub> – СО<sub>2</sub>» в организме.

## Лабораторная работа «УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ»

### ОПЫТ 1. Физические свойства углерода

**А. Сорбция из раствора.** В бюретку с краником вложить стекловату или фильтровальную бумагу и сверху нее насыпать слой гранул активированного угля<sup>1</sup> высотой 10 см. Затем пропустить через него 30 мл раствора одного из красителей – индиго, метилоранжевого или лакмуса. Скорость выхода раствора из бюретки должна быть примерно 1 капля в секунду (регулировать поворотом краника). Сравнить цвет раствора, заливаемого в бюретку и вытекающего из нее, сделать вывод.

**Б. Сорбция из газовой фазы.** В 2 пробирки добавить по 1 капле 0,1М аммиака, поместить в одну из них примерно 1 мл (по насыпному объему) активированного угля и заткнуть пробирки пробками. После встряхивания в течение 5 мин, открыть их и сравнить по запаху сразу и (не закрывая пробирок) спустя 20 мин. Объяснить наблюдение. (Аналогично можно провести опыт с NO<sub>2</sub> (как его получить?), сравнивая окраску газа в обеих пробирках.)

### ОПЫТ 2. Свойства перкарбидов s- и d-элементов (выполнять под тягой!)

**А. Получение и гидролитическая устойчивость.** Собрать установку (рис. 15). Поместить в пробирку (1) несколько кусочков перкарбида кальция, добавить 3 мл

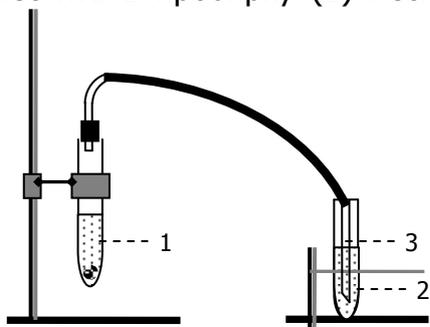


Рис. 15. Установка для получения перкарбида серебра

воды и закрыть пробкой с трубкой (3), конец которой опустить в пробирку (2) с раствором нитрата серебра<sup>2</sup>. Что наблюдается и почему? Продукт в пробирке (2) сохранить для опыта В.

**Б. Горение ацетилена.** Поджечь газ, выделяющийся из газоотводной трубки (3). Объяснить цвет пламени. Погасить его и слить жидкость из пробирки (1) – под тягой.

**В. Термостойкость.** Осадок, полученный в опыте А, отделить от раствора с помощью бумажного фильтра, и фильтр с осадком положить на плитку для высушивания. Что происходит после высыхания осадка?

### ОПЫТ 3. Получение и свойства CO<sub>2</sub>

**А. Синтез и идентификация.** Собрать прибор (рис. 16). Положить в пробирку (1) 4 кусочка мрамора, смочить его несколькими каплями воды, затем добавить 1 мл конц. HCl, быстро закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой (2) и к ее концу поднести влажную синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается и почему?

Конец трубки опустить в коническую колбу на 100 мл (3). После того, как она наполнится CO<sub>2</sub> (убедиться в этом с помощью горячей лучинки), накрыть ее стеклом, и аналогично заполнить вторую колбу. Обе колбы сохранить для опыта В.

Собрать газ в сухую пробирку и, заткнув ее пробкой, оставить для опыта Г.

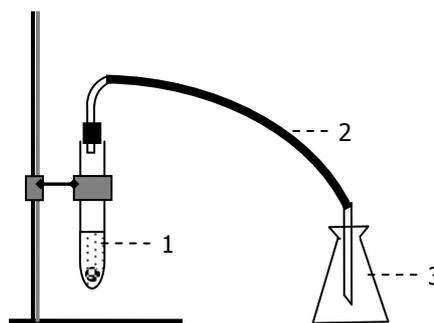


Рис. 16. Установка для получения оксида углерода(IV)

<sup>1</sup> Перед употреблением уголь нужно промыть дистиллированной водой и высушить. Еще лучше нагревать его в воде, пока не потонет, а потом, выдержав 30 мин при 500°C в закрытом железном тигле, охладить в эксикаторе.

<sup>2</sup> Можно синтезировать ацетиленид меди (I) – красный осадок Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, пропуская ток ацетилена через раствор, полученный действием на суспензию хлорида меди (I) избытка аммиака (до полного растворения CuCl).

**Б. Реакции с известковой водой.** Газоотводную трубку опустить в **узкую** пробирку с 6 мл **прозрачной** известковой воды (до дна пробирки). Периодически, закрывая пробкой отверстие пробирки, энергично встряхивать ее содержимое (для чего?). Что происходит по мере пропускания углекислого газа через известковую воду в начале опыта? А при дальнейшем длительном пропускании? Объяснить наблюдения. Третью полученного раствора прокипятить (в стакане на 50 мл) в течение 5 мин на плите. Что происходит и почему? Оставшийся раствор разделить на 2 части и в одну из них прилить 1 мл известковой воды. Что наблюдается и почему?

**В. Горение в углекислом газе.** (Опыт проводить в присутствии группы.) Зажженный в железном ковшике фосфор опустить в одну из колб с углекислым газом. Объяснить наблюдения. Поджечь магниевую ленту (выбрать потолще) и быстро ввести в другую колбу с  $\text{CO}_2$ . Что наблюдается и почему? Каков состав продуктов горения фосфора и магния в углекислом газе?

**Г. Взаимодействие со щелочью.** (Выполнять при демонстрации.) Прилить 1 мл 1М щелочи в пробирку с газом, собранным в опыте А, и закрыть ее большим пальцем. Встряхивая пробирку (но осторожно, чтобы щелочь не попала на кожу) и, не отнимая **пальца**, наблюдать, что с **ним** происходит. Почему?

#### **ОПЫТ 4. Свойства кислот углерода**

В 1М уксусную кислоту внести медную стружку и нагреть. Идет ли реакция? Затем на очищенную поверхность медной пластинки поместить каплю 1М раствора этой же кислоты и дождаться ее высыхания. Что наблюдается и почему? Сходные ли результаты получатся с угольной кислотой?

#### **ОПЫТ 5. Свойства карбонатов**

**А. Определение pH растворов.** Измерить с помощью иономера pH 1М растворов карбоната и гидрокарбоната натрия. Рассчитать **теоретические** значения pH и сравнить с **практически** полученными. Есть ли расхождение? Почему?

Те же ли результаты будут в опытах с сульфитом и гидросульфитом натрия?

**Б. Зависимость состава продукта от условий синтеза.** В две пробирки налить по 2 мл насыщенного раствора сульфата меди(II), затем в одну добавить лопаточку кристаллов **гидрокарбоната** натрия, а в другую – **карбоната** натрия. (Не перемешивать!) Что наблюдается сразу и после часового стояния? Почему?

Часть полученного осадка из второй пробирки поставить высушиваться в фарфоровой чашке на плитке. Объяснить наблюдаемые изменения.

#### **ОПЫТ 6. Сорбционные свойства кремнезема (силикагеля)**

**А. Сорбция.** Приготовить в пробирке 1 мл разбавленного аммиачного раствора меди(II), разделить его на две пробирки, одну оставить в качестве контрольной, а в другую добавить 4 гранулы силикагеля. Перемешивать содержимое пробирки в течение 3 мин. Что наблюдается и почему?

**Б. Десорбция.** Слить раствор с кремнезема в чистую пробирку (сохранить для демонстрации), а кремнезем промыть два раза водой. Затем разделить его на две пробирки, одну сохранить для демонстрации, а в другую добавить 1 мл 2М HCl и, оставив одну гранулу для демонстрации, к другой добавить аммиак. Восстанавливается ли окрашивание прежней интенсивности? (Силикагель вернуть препаратору.)

#### **ОПЫТ 7. Получение кремниевой кислоты**

В пробирку налить по 0,5 мл силикатного клея и воды, тщательно перемешать палочкой и добавить (продолжая перемешивать) 12 капель 6М HCl. Что наблюдается? Можно ли образовавшийся раствор вылить из пробирки? Почему?

## ОПЫТ 8. Гидролиз силикатов

**А. Силикат натрия.** С помощью индикаторной бумаги измерить (и объяснить) значение pH раствора силиката натрия и к 0,5 мл его добавить 1 мл насыщенного хлорида аммония. Что происходит и почему?

**Б. Стекло.** Нагреть конец стеклянной трубки в пламени спиртовки до размягчения и быстро опустить в стакан с холодной водой. Воду слить, осколки стекла перенести в фарфоровую ступку, добавить 6 капель фенолфталеина и растереть стекло в порошок (осторожно, чтобы осколки не попали в глаза). Что наблюдается и почему?

## ОПЫТ 9. Гексафторокремниевая кислота и ее соли

**А. Получение кислоты.** Собрать установку (рис. 17). Смешать по 2 г **сухих** кварцевого песка и фторида кальция. Перенести смесь в колбу Вюрца (1), добавить 15 мл 98%-ной серной кислоты и закрыть колбу пробкой. Воронка (2) должна касаться поверхности воды в стакане (3). Нагреть колбу (1). Что при этом наблюдается? Какой газ выделяется в колбе (1)? Почему появляется муть в стакане (3)? Третью мутного раствора сохранить для демонстрации, остальную его часть отделить от осадка и использовать в опытах Б и В.

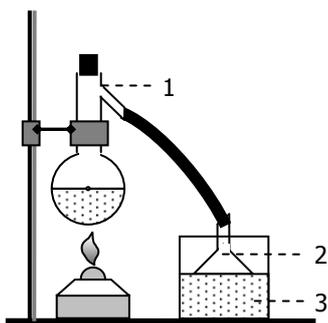


Рис. 17. Установка для получения фторокремниевой кислоты

**Б. Кислотные свойства.** Определить кислотность раствора фторокремниевой кислоты (с помощью УИБ). Изучить его взаимодействие с цинком или магнием.

**В. Растворимость фторосиликатов.** К 0,5 мл 1М растворов хлоридов калия, магния и бария (налитым в разные пробирки) прилить по 0,5 мл фторокремниевой кислоты (очищенной от кремниевой кислоты фугованием после подкисления до pH=1) и добавить аммиак до pH=5. Что наблюдается и почему?

кисления до pH=1) и добавить аммиак до pH=5. Что наблюдается и почему?

### Дополнительный опыт. «Химический сад»

Налить в стакан (на 50 мл) 20 мл силикатного клея, довести объем до 40 мл водой и тщательно перемешать. Затем на лист бумаги отобрать по 3 крупных (~4 мм) и мелких (~0,5 мм) кристалликов солей хрома(III), марганца(II), железа(II) и железа (III), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и в присутствии группы высыпать их в стакан, стараясь разместить кристаллы по всему его дну. Ни в коем случае не перемешивать содержимое стакана (если отдельные кристаллы задержались на поверхности воды, то потопить их можно палочкой). Что наблюдается и почему?

Как доказать, что в случае  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  образуются гидроксиды, а с остальными ионами – силикаты (хотя и сложного состава, т.е. содержащие и гидроксид-анионы).

Что произойдет, если к насыщенному раствору какой-либо из использованных в данном опыте солей d-металлов добавлять по каплям раствор силиката натрия (в два раза разбавленный водой конторский клей). Почему?

## Вопросы к семинару по теме «УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ»

1. Электронная конфигурация атомов C и Si. Устойчивость в ст.ок. (+4) и (-4). Нахождение в природе, получение, модификации, применение простых веществ. Почему длина связи C – C уменьшается в ряду: алмаз, графит, карбин? Энтальпия сгорания угля или графита выше? Почему? Чем объясняется адсорбционная способность угля? Почему угольные стержни, в отличие от графитовых, проводят ток по всем направлениям? Найдите ошибку в литературной фразе: «Он обнял за талии своих сестер и, снисходительно поглядывая то на алмаз, то на меня, сказал: «Уголь, простой уголь, мой добрый друг» ».

2. Почему  $\sigma$ -связь C – C более устойчива, чем Si – Si, а O – O менее, чем S – S? Чем объяснить, что для Si в отличие от C: а) не характерно образование кратных связей Э = Э; б) характерно формирование цепей Э – O – Э; в) возможно координационное число 6, но не 2, г) алмазоподобная форма Si выглядит как темносерый металл и является полупроводником, в то время как лед – вещество, гораздо менее прочное, чем кремний, блесит, как алмаз и ток не проводит?
3. Химические свойства графита и алмаза; реакции с простыми веществами. Почему тяга в печи должна быть не слишком малой, но и не слишком большой? Почему при фторировании графита до состава CF электропроводность его падает, а антифрикционные свойства улучшаются? И почему наблюдается обратное при взаимодействии графита с парами ЩМ? Одинаковы ли продукты быстрого и медленного разложения оксида графита состава:  $C_{11}O_4$ ?
4. Сравнить химическую активность графита и кремния при действии на них конц. $HNO_3$  и конц. $NaOH$ . Почему Si реагирует со щелочью не так, как P, S и  $Cl_2$ ? Сравнить продукты действия  $NaOH$  на графит, Si и SiC. Почему кремний растворяется в смеси концентрированных  $HNO_3$  и HF, но не в «царской водке»?
5. Способы получения метана и силана. Их сравнительная устойчивость, отношение к воде, к хлору, к кислороду. Почему метан не проявляет ни кислотных, ни основных свойств? Как объяснить, что силан кипит при более высокой температуре, чем метан, а фосфин – при более низкой, чем аммиак? Почему пользоваться ацетиленовой горелкой можно и под водой? Зачем при резке металлов увеличивают ток  $O_2$ , а при сварке – ток  $C_2H_2$ ? Почему в разные цвета (какие?) окрашено пламя при сгорании на воздухе  $CH_4$  и  $C_2H_2$ ?
6. Соединения углерода и кремния с М. Получение и классификация. Чем отличаются по структуре и свойствам  $Ca_2C$  и  $W_2C$ ? Почему перкарбиды s-металлов термически устойчивы, но легко разлагаются водой, а перкарбиды d-металлов наоборот: устойчивы во влажном состоянии, но взрываются при высушивании? Как отличить  $CaC_2$  от  $Ca_2C$ ? Почему, если на  $CaC_2$  действовать не водой, а  $H_2SO_4$ , то реакция идет спокойно? Как сделать «горючим» снег? Сравнить твердость, тугоплавкость, химическую активность (в том числе термостойкость) карборунда и алмаза. Объяснить различия.
7. Получение оксидов углерода и кремния. Их устойчивость в степени окисления (+2), (+4). Зачем CO, синтезированный действием  $H_2SO_4$  на  $H_2C_2O_4$ , пропускают через раствор щелочи? Укажите причину сходства CO и  $N_2$ ? Чем объясняется токсичность CO и его комплексообразующая способность? Почему в карбонилах на атоме металла положительный эффективный заряд?
8. Какую кислоту лучше взять для получения  $CO_2$  из известняка? Есть ли разница в свойствах  $CO_2$ , синтезированного окислением CO, разложением малахита или действием HCl на мрамор? Как убедиться, что сосуд наполнился углекислым газом? Как с помощью  $CO_2$  погасить спиртовку? За счет чего задувается свеча?
9. Почему увеличивается растворимость  $CO_2$  при добавлении  $Na_2CO_3$ , но уменьшается в присутствии NaCl? Чем объяснить, что  $CO_2$  растворяется в морской воде лучше, чем в пресной? Почему при пропускании  $CO_2$  через раствор  $BaCl_2$  осадка нет, а через  $Ba(OH)_2$  – он выпадает?
10. Чем объяснить различие физических свойств  $CO_2$  и  $SiO_2$ ;  $CS_2$  и  $SiS_2$ ? Причины существования нескольких модификаций  $SiO_2$ , в отличие от  $CO_2$ .

11. Почему  $\text{SiO}_2$  плохо кристаллизуется и склонен к образованию стекол, хотя для перехода:  $\text{SiO}_2(\text{аморф.}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{крист.})$ ,  $\Delta H = -3.4$  ккал/моль (1 ккал=4,18 кДж)? Как перевести силикагель в растворимое соединение?
12. Получение гидроксидов углерода и кремния. В чем их различие? Являются ли оксиды  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  истинными ангидридами соответствующих (по ст.ок.) кислот? Какая форма кремниевой кислоты существует в сильно разбавленных растворах, что происходит при концентрировании? Как получить золь кремниевой кислоты? Силикагель. Ксерогель. Почему  $\text{SiO}_2$  – прекрасный осушитель, хотя для реакции  $\text{SiO}_2$  с водой  $\Delta H > 0$ ?
13. Одинакова ли конфигурация  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? Почему при добавлении соды к растворам солей  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Ba}$  образуются продукты разного состава? Причины растворения мела при кипячении его в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , но не  $\text{NaCl}$ ?
14. Как, используя песок и каменную соль, получить «растворимое стекло»? Почему, в отличие от него, малорастворимы кремнезем и силикаты двухзарядных металлов? Что будет, если через «жидкое стекло» пропускать  $\text{CO}_2$ ? Из какого «льна» скатерть в воде не тонет и в огне не горит? Меняется ли (и как?) при хранении в стеклянном сосуде состав воды? кислот? щелочных растворов?
15. Получение галидов углерода и кремния. Чем обусловлена инертность тетрафторида углерода? Причины разного механизма гидролиза галидов кремния и углерода? Почему различно протекает гидролиз  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ ?
16. Получение и свойства циановодородной и тиоциановодородной кислот и их солей. Таутомерия  $\text{HCN}$ . Чем объяснить линейную форму ее молекул? Почему цианиды надо хранить изолированно от воздуха? Причины способности аниона  $\text{CN}^-$  давать прочные комплексы? а с какими ионами металлов?
17. Дописать и уравнять реакции:
 

(1) $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$	(12) $\text{Ca}_2\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
(2) $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow$	(13) $\text{W}_2\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
(3) $\text{HCN} + \text{HClO} \rightarrow$	(14) $\text{CO}_2 + \text{Mg} \rightarrow$
(4) $\text{HCN} + \text{S} \rightarrow$	(15) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
(5) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{t}$	(16) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t}$
(6) $\text{PbO} + \text{C} \rightarrow$	(17) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$
(7) $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	(18) $\text{SiO}_2 + \text{H}_2[\text{SiF}_6] \rightarrow$
(8) $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	(19) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
(9) $\text{SiS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	(20) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$
(10) $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{сплав.}}$	(21) $\text{CO}_2 + \text{P} \rightarrow$
(11) $\text{Si} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow$	

## ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

### Физические свойства простых веществ подгруппы германия

Свинец один из самых **тяжелых** металлов не только из-за высокой  $A_r$  (207), но и вследствие **плотной** упаковки атомов в решетке Pb (к.ч.=12). Как результат указанного, а также из-за эффекта f-сжатия, т.пл. свинца ( $327^{\circ}\text{C}$ ) выше, чем олова ( $232^{\circ}\text{C}$ )<sup>1</sup>, хотя в подгруппе от С к Sn значения т.пл. закономерно снижаются.

Поскольку олово **легко плавится** и к тому же **хорошо проводит ток**, то именно им спаивают провода. Особенностью металлического олова является также **треск**, издаваемый им при сгибании вследствие трения его кристаллов друг о друга (так называемый «крик олова»). При нагревании выше  $160^{\circ}\text{C}$  расстояние между этими кристаллами увеличивается настолько, что металл рассыпается в порошок, что используется на практике для получения **порошкообразного** олова.

### Химические свойства

Металлы подгруппы германия относят к среднеактивным: Ge в ряду напряжений стоит рядом с водородом ( $E^0(\text{Ge}^{2+} / \text{Ge}^0) = 0,00 \text{ В}$ ), а олово и свинец, хотя и имеют отрицательные ОВП (значения  $E^0(\text{M}^{2+} / \text{M}^0)$  равны  $-0,15 \text{ В}$  и  $-0,13 \text{ В}$  соответственно), но они небольшие по абсолютной величине. Поэтому данные М легко восстанавливаются цинком (на его грануле, опущенной в раствор их солей, вырастают серые кристаллы олова и черные – свинца<sup>2</sup>).

Более крупные кристаллы Sn можно получить, поставив оловянную палочку в сосуд, в котором 2 слоя жидкости: нижний слой – концентрированный раствор  $\text{SnCl}_2$  (подкисленный), а верхний – вода. В кислом слое происходит частичное растворение оловянной палочки, при этом она заряжается **отрицательно**, благодаря чему выше (в слое воды) ионы олова(II), диффундирующие сюда из нижнего слоя, **восстанавливаются** до  $\text{Sn}^0$ , оседающего на палочке. И поскольку диффузия ионов  $\text{Sn}^{2+}$  происходит **медленно**, то обеспечивается медленный рост кристаллов  $\text{Sn}^0$ , в результате чего они получают **крупными** (в виде «серебристых ветвей»).

В соответствии со значением  $E^0(\text{M}^{2+} / \text{M}^0)$  **олово**, в отличие от Ge (реагирующего лишь с кислотами-окислителями), взаимодействует со **всеми кислотами**, кроме слабых (таких, как уксусная). Причем с **разбавленными**  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуются нормальные **соли** олова(II), а с **концентрированными** – **осадок**  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . С разбавленной HCl получается малорастворимая основная соль  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ , а с концентрированной – комплексное соединение  $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ .

Свинец разбавленными HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  **пассивируется** из-за образования пленки **малорастворимых** осадков  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbSO}_4$  (поэтому тару для хранения разб. $\text{H}_2\text{SO}_4$  делают из свинца). Зато Pb растворяется даже уксусной кислотой, а так-

<sup>1</sup> Сплавы состава 30÷70% Sn и 70÷30% Pb (припой) плавятся еще ниже и поэтому используются для спаивания различных деталей. Припой, содержащий 66% Sn имеет наименьшую т.пл. ( $181^{\circ}\text{C}$ ). Такого рода сплавы с минимальной т.пл. называются **эвтектикой** (что в переводе с греческого и означает «легкоплавкий»). Эвтектика представляет собой спаянную смесь очень мелких кристаллов разных М, которые, взаимно разрыхляя структуру друг друга, ослабляют связи в решетке, что и вызывает снижение т.пл. по сравнению с чистыми металлами.

<sup>2</sup> Если из цинковой пластинки вырезать гладкую «ель» и опустить ее в раствор соли свинца, то вскоре она обрывает темной мохнатой «хвоей» и получается т.н. «сатурново дерево» (Pb в средние века называли сатурном).

же  $\text{HNO}_3$ , конц.  $\text{HCl}$  и 80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поскольку в результате реакций получаются **растворимые** продукты:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$  и  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$  соответственно. Свинец даже с концентрированными щелочами взаимодействует крайне медленно. А Sn – сравнительно быстро [24], что используется в промышленности для регенерации олова – снятия его покрытий с консервных банок (затем Sn выделяют из раствора электролизом).

### Свойства оксидов и гидроксидов

Свежеосажденный гидроксид олова(IV)  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ , синтезированный **обменной** реакцией (например, действием  $\text{NH}_3$  на раствор  $\text{SnCl}_4$ ), достаточно активен – легко растворяется в концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (продукты:  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  и  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  соответственно) и называется  **$\alpha$ -оловянной** кислотой.

Однако уже в момент получения в результате сильного **поляризующего** действия Sn(IV) идет реакция **внутримолекулярной** дегидратации [24, раздел «Халькогены»], приводящая к снижению к.ч. олова до 5:  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4\text{O}]$ . Как следствие, из-за стремления Sn(IV) к 6-кратной координации происходит **оляция** (образование гидроксомостиков обобществлением OH-групп соседними молекулами – рис. 18а).

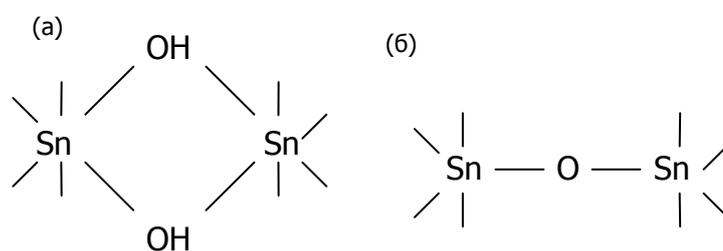


Рис. 18. Графические формулы: а) гидроксомостика; б) оксомостика

Оляция (опять же из-за сильного поляризующего действия олова(IV)) сопровождается **оксоляцией** (отщепление молекулы воды с формированием оксо-мостика – рис. 18 б). И затем эти процессы повторяются (хотя протекают достаточно медленно<sup>1</sup>) вплоть до образования оксида  $\text{SnO}_2$  (с координационной решеткой).

По мере осуществления оксоляции снижается активность гидроксида олова(IV), и при определенной степени дегидратации он перестает растворяться в концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ , т.е. переходит в т.н.  $\beta$ -оловянную кислоту. Ее формулу записывают как  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , подчеркивая не только неопределенность состава, но и тот факт, что активность  $\beta$ -кислоты почти такая же, как диоксида олова [24].

В отличие от  $\text{SnO}_2$ , диоксид свинца (коричн. цвета), как более оснóвный, реагирует с конц.  $\text{HCl}$ , образуя на холоду желтую жидкость  $\text{PbCl}_4$ . Ее молекулы при об.у. отщепляют  $\text{Cl}_2$  вследствие окисляющей способности Pb(IV). Те же конечные продукты ( $\text{PbCl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ) получаются при действии  $\text{HCl}$  и на другие вещества, содержащие Pb(IV):  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  (оранж. цвета) и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик, имеющий оранжево-красную окраску).

Отметим, что последние являются не смешанными оксидами, а солями:  $\text{PbPbO}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ , т.е. мета- и ортоплюмбатами свинца(II); в них (из-за наличия НЭП у ионов Pb(II)) связь Pb(II) – O менее прочна, чем Pb(IV) – O, и, к тому же, является более ионной. Как следствие, при действии разбавленной  $\text{HNO}_3$  только частицы  $\text{Pb}^{2+}$  переходят в раствор (в результате обменной реакции).

<sup>1</sup> В случае некоторых гидроксидов (например, Fe(III), Zr(IV)) эти процессы идут иногда годами.

Благодаря наличию НЭП и у других ионов Э(II) подгруппы германия, их оксиды, имеющие к тому же **слоистую** решетку, в отличие от ЭО<sub>2</sub> (с **координационной** решеткой), **легко** реагируют и с кислотами, и со щелочами.

### Получение оксидов свинца

Оксид Pb(II) можно синтезировать термическим разложением нитрата или карбоната свинца(II), или нагреванием свинца на воздухе, но не выше 400<sup>0</sup>С. При более высокой Т (450–500<sup>0</sup>С)<sup>1</sup> PbO переходит в сурик. Последний образуется и из диоксида PbO<sub>2</sub> при 400<sup>0</sup>С (при 300<sup>0</sup>С получается PbO), поскольку Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, являющийся **солью** (см. выше), устойчивее к отщеплению кислорода, чем PbO<sub>2</sub>. Это видно и из сравнения ОВП: E<sup>0</sup>(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / PbO) = 0,97 В, а E<sup>0</sup>(PbO<sub>2</sub> / PbO) = 1,45 В.

Диоксид свинца обычно синтезируют окислением Pb(II) в щелочной среде, в которой, например, E<sup>0</sup>(PbO<sub>2</sub> / PbSO<sub>4</sub>) = 0,28 В, в то время как в кислой он равен 1,68 В. Однако гипохлорит натрия переводит Pb(II) в Pb(IV) в нейтральной (и даже в слабокислой) среде:

$$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{PbO}_2 + \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}.$$

### Особенности солей свинца(II)

Одной из особенностей солей Pb(II) является то, что их кристаллы имеют сильный блеск. Вследствие этого, например, белый хлорид свинца похож на искристый снег. (Отметим, что именно добавление PbO к обычному стеклу делает его хрустальным, т.е. материалом с высоким коэффициентом преломления света.) Кроме того, соли свинца(II) отличает то, что растворимость их (в частности PbI<sub>2</sub>) резко увеличивается при повышении температуры (это позволяет получать при медленном охлаждении горячего раствора PbI<sub>2</sub> **крупные** кристаллы необыкновенной красоты, которые называют «химическим золотом»).

### Техника безопасности при работе с соединениями свинца

Олово не очень токсично для человеческого организма, но свинец почти так же вреден, как и ртуть, и тоже накапливается в организме (в костях, печени и почках)<sup>2</sup>. Свинец связывается с эритроцитами, поражает десна, кишечник и генный аппарат. Отравление им приводит к нервным болезням и слабоумию.

Основная мера предосторожности – избегать попадания соединений свинца на кожу, а тем более – внутрь организма. С поверхности кожи эти вещества нужно тщательно смывать водой, а если они оказались в желудочно-кишечном тракте, то необходим срочный прием 10%-ного раствора глауберовой соли (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O), которая связывает Pb(II) в малорастворимое соединение PbSO<sub>4</sub>, а также способствует быстрому выведению его из организма, оказывая послабляющее действие.

### Лабораторная работа «ОЛОВО И СВИНЕЦ»

#### ОПЫТ 1. Физические свойства олова

Для получения оловянной палочки расплавить кусочки олова в фарфоровой лодочке на электроплитке, а затем охладить. Какова температура плавления олова? Легко ли

<sup>1</sup> Выше 550<sup>0</sup>С Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> снова переходит в PbO (?).

<sup>2</sup> Допустимое содержание Pb в человеческом организме колеблется в пределах 10<sup>-6</sup>–10<sup>-12</sup>%.

сгибается полученная оловянная палочка? Что при этом слышно? Палочку выпрямить и сохранить для дополнительного опыта.

### **ОПЫТ 2. Получение олова и свинца**

По стандартным ОВП подобрать металл, способный восстановить ионы  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из растворов их солей. Прodelать соответствующие опыты с одним из имеющихся в лаборатории металлов, используя соли  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

### **ОПЫТ 3. Взаимодействие со щелочью и кислотами**

**А. Со щелочью.** Проверить растворяются ли Sn и Pb в 40% NaOH при об.у. и при нагревании. Отличаются ли простейшие формулы станнитов и плюмбитов натрия, образующихся в водном растворе и полученных «сухим» путем?

**Б. С хлороводородной кислотой.** На кусочек олова в одной пробирке подействовать разб. HCl, а в другой – конц. HCl. Какова скорость наблюдаемых реакций? Подогреть содержимое обеих пробирок в пламени спиртовки. Сравнить **скорость** взаимодействия и сделать вывод. Каковы продукты реакций?

**В. С азотной кислотой.** В две пробирки поместить по кусочку олова, затем в одну добавить разбавленную (0,03M) азотную кислоту, а в другую – концентрированную (выше 50%-ной (мас.)), нагреть пробирки. Что наблюдается? Как определить продукты реакции? Сохранить осадок во второй пробирке для опыта 4.

**Проверить**, как относится свинец в об.у. и при нагревании к кислотам, указанным в пунктах Б и В. Зависит ли это отношение от концентрации кислот? (О нерастворимости свинца делать заключение только **после анализа** раствора на присутствие  $\text{Pb}^{2+}$  с помощью  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в **слабокислой** среде!)

### **ОПЫТ 4. Свойства $\alpha$ - и $\beta$ -оловянных кислот**

К 1 капле раствора соли олова(IV) добавить 10%-ный аммиак до образования обильного осадка. Быстро (почему?) отобрать в две пробирки по 2 капли полученной суспензии и прилить по 1 мл в одну – 20%-ной щелочи, в другую – конц. HCl. Отметить наблюдения. Аналогично исследовать отношение к кислоте и щелочи продукта, синтезированного в опыте 3В, и объяснить различия.

### **ОПЫТ 5. Гидролиз хлорида олова(II)**

Несколько кристалликов  $\text{SnCl}_2$  растворить в возможно малом количестве воды, прибавляя ее по каплям. Определить с помощью лакмусовой бумажки, подвергается ли соль гидролизу? Полученный раствор в 10 раз разбавить водой. Что происходит и почему? Доказать опытным путем, что данный процесс обратим.

### **ОПЫТ 6. Свойства гидроксидов. Восстановление $\text{Bi}^{3+}$ оловом (II)**

К 0,5 мл свежеприготовленного раствора соли олова(II) добавить по каплям 2 мл 10%-ного аммиака. Отметить наблюдение. Продукт разделить на две пробирки, в одной – испытать его отношение к 1M HCl, а во вторую – прилить избыток 1M щелочи (происходит ли растворение осадка?) и затем добавить 3 капли нитрата висмута(III). Объяснить наблюдаемые явления.

Испытать, происходит ли восстановление висмута оловом(II) в кислой среде? Почему? **Проверить**, как меняются **кислотные** и **восстановительные** свойства гидроксидов при переходе от олова(II) к свинцу(II).

### **ОПЫТ 7. Восстановление анионов оловом(II)**

1. К подкисленному серной кислотой раствору соли олова(II) добавлять (по каплям) **перманганат** калия. Наблюдается ли изменение окраски? Почему?

2. К 0,5 мл хлорида олова(II) прилить насыщенный раствор **сульфита** натрия. Отметить и объяснить наблюдение.

Обосновать протекание ОВР в опытах 6 и 7 на основе ОВП реагентов.

### ОПЫТ 8. Свойства солей свинца(II)

**А. Получение хлорида свинца. «Зимний пейзаж».** Налить в широкую пробирку 3 мл насыщенного раствора ацетата свинца и всыпать несколько крупных кристаллов хлорида аммония. Не перемешивать. Что наблюдается и почему?

**Б. Получение и свойства иодида свинца. «Химическое золото».** К 0,5 мл ацетата свинца добавлять по каплям иодид калия до образования обильного осадка (обозначим его осадок 1). Примерно восьмую часть осадка 1 отобрать в другую пробирку, прилить в нее 2 мл иодида калия, перемешать и через 20 мин отметить и объяснить наблюдение.

Половину осадка 1 промыть водой и высушить в сушильном шкафу, размазав палочкой по внутренним стенкам пробирки, а затем нагреть в пламени спиртовки. Меняется ли цвет вещества при нагревании? при последующем охлаждении?

В пробирку с оставшимся осадком 1 добавить по 1 мл воды и 1М уксусной кислоты, перемешать и нагреть на кипящей водяной бане до полного растворения осадка. **Не вынимая пробирки**, снять баню с плитки и оставить охлаждаться при комнатной температуре. Что наблюдается после охлаждения и почему?

### ОПЫТ 9. Свойства сурика

Насыпать в две пробирки по лопаточке сурика, затем в первую прилить 2 мл конц. HCl, а во вторую – 2 мл 2М HNO<sub>3</sub>. Объяснить наблюдаемое.

Отделить осадок от раствора во второй пробирке. Доказать присутствие в растворе ионов свинца(II) реакцией с дихроматом калия (в **нейтральной** среде).

К нерастворившейся части сурика добавить 2 мл концентрированной азотной кислоты и 1 каплю 0,1М **нитрата** марганца(II), тщательно перемешать и нагреть на водяной бане. Что наблюдается и почему? Нитрат марганца(II) можно получить из сульфата марганца(II) действием нитратом свинца (II).

### Дополнительный опыт. «Оловянное дерево»

Оловянную палочку, полученную в опыте 1, вставить в широкую пробирку на 20 мл и налить в нее 2 мл дистиллированной воды. Набрать пипеткой 1 мл конц. SnCl<sub>2</sub>, подкисленного HCl. Опустить нижний край пипетки на дно пробирки и влить этот раствор так, чтобы образовалось два слоя жидкости, а палочка находилась в обоих слоях. Наблюдать происходящее в течение часа. Дать объяснения.

### Вопросы к семинару по теме «ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ»

1. Электронное строение элементов подгруппы германия. Характерные степени окисления, координационные числа. Почему в IV группе, как ни в какой другой, проявляется амфотерность? Приведите факты, доказывающие некоторую металличность даже углерода и неметалличность свинца.
2. Нахождение в природе. Получение простых веществ. Применение. Структура. Чем обусловлено различие в физических свойствах Ge, Sn, Pb? Почему снижение т.пл. при переходе от графита к Si ( $\Delta t = 2280^\circ\text{C}$ ) и от Ge к Sn ( $\Delta t = 704^\circ\text{C}$ ) больше, чем от Si к Ge ( $\Delta t = 484^\circ\text{C}$ ), а от Sn к Pb происходит даже рост т.пл.?
3. Химические свойства Ge, Sn, Pb. Отношение к воде, кислотам разной концентрации, щелочам. Почему Sn окисляется хлороводородной кислотой до ст.ок. (+2), а не (+4)? Как, не имея других реактивов кроме воды, определить, появляется ли свинец(II) в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после хранения ее в свинцовой таре? Почему PbSO<sub>4</sub> растворим в насыщенном растворе ацетата натрия?

4. Соединения элементов подгруппы германия с другими металлами: соли, металлы, интерметаллиды, сплавы. Соединения с водородом. Почему герман, в отличие от  $\text{SiH}_4$ , не реагирует при об.у. с водой?
5. Получение и структура оксидов и гидроксидов элементов в ст. ок. (+2) и (+4). Как перевести  $\text{SnO}$  в  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , а  $\text{SnO}_2$  в растворимое соединение олова?
6. Почему при получении  $\alpha$ -оловянной кислоты из  $\text{SnCl}_4$  используют  $\text{NH}_3$ , а не  $\text{NaOH}$ ? При дегидратации  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  до  $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4\text{O}]$  снижается к.ч. олова. Изменяется ли при этом его валентное состояние? Различия в структуре  $\alpha$ -и  $\beta$ -оловянных кислот. Как осуществить их взаимные переходы?
7. Какая форма существования: катионная или анионная более характерны для германия, олова и свинца в ст.ок. (+2) и (+4)? Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Pb}$ . Почему германиевая кислота сильнее кремниевой? Какие из формул соответствуют гидроксидам германия, олова и свинца:  $\text{Э}(\text{OH})_4$ ,  $\text{ЭO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_4\text{ЭO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ ,  $\text{H}_2[\text{Э}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ?
8. Какие оксиды термически более устойчивы:  $\text{GeO}_2$  или  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{PbO}$  или  $\text{PbO}_2$ ? Дать графическое изображение простейшей формулы оксидов:  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}_2$ . Каково их отношение к  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ? Определить степень окисления свинца в  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Как доказать, что  $\text{PbO}_2$  оксид, а не пероксид? Реакции, протекающие при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора. Где еще используются окислительные свойства  $\text{Pb}(\text{IV})$ ?
9. Получение и редокс-свойства галидов Э в ст.ок. (+2) и (+4). Почему  $\text{GeCl}_2$  образуется из простых веществ лишь при  $350^\circ\text{C}$ , а при  $460^\circ\text{C}$  уже дисмутирует?
10. Объяснить, почему фториды олова(IV) и свинца(IV) более тугоплавки, чем их хлориды, а также чем  $\text{GeF}_4$ . Почему вещества состава  $\text{ЭCl}_2$  – твердые, а  $\text{ЭCl}_4$  – жидкости? Какие из них – соли, а какие – хлорангидриды?
11. Сравнить по степени гидролизуемости соседние вещества в ряду:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ . Комплексные галиды. Разрушается ли  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$  при разбавлении его раствора? при подкислении? при добавлении  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Почему?
12. Свойства  $\text{SnCl}_2$ . Что произойдет, если в раствор хлорида олова(II) опустить пластинку  $\text{Zn}$ ?  $\text{Cu}$ ? Условия хранения раствора  $\text{SnCl}_2$ .
13. Влияет ли среда и концентрация  $\text{SnCl}_2$  на его редокс-свойства? Какое из веществ:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  или  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$  более устойчиво к окислению и почему? Практическое применение  $\text{SnCl}_2$ .
14. Почему снижается стабильность соединений в ряду:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbCl}_4$ ?
15. Сульфиды элементов в ст.ок. (+2), (+4). Их устойчивость и растворимость. Написать реакции взаимодействия  $\text{SnS}_2$  с  $\text{HCl}$  (конц.) и с  $\text{HNO}_3$ . Сульфидное золото, его химическая устойчивость.?
16. Техника безопасности при работе с соединениями элементов подгруппы  $\text{Ge}$ . Почему для вывода  $\text{Pb}$  (II) из организма (при отравлении его соединениями) используют  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?
17. Дописать реакции:
 

(1) $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	(10) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
(2) $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow$	(13) $\text{PbO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
(3) $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	(14) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$

- |  |  |
|--|--|
| (4) $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow$        | (15) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$ |
| (5) $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$        | (16) $\text{SnS} + \text{Na}_2\text{S}_2 \rightarrow$          |
| (6) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HCl} \rightarrow$   | (17) $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$                 |
| (7) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | (18) $\text{PbS} + \text{Na}_2\text{S}_2 \rightarrow$          |
| (8) $\text{PbCrO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$        | (19) $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$          |
|  | (20) $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$          |
| (9) $\text{PbCrO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$         | (21) $\text{CrCl}_3 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |

## ЭЛЕМЕНТЫ IIIA ПОДГРУППЫ

### Получение простых веществ

Природные соединения бора, главным образом бора (тетраборат натрия), известны с раннего Средневековья. Бора употреблялась для умягчения воды, а также при пайке металлов, чаще серебра и золота (поэтому её называли "клеем золота").

В 1702 г. прокаливая бору с железным купоросом, получили борную кислоту (которая нашла применение в медицине в качестве успокаивающей «соли», а то, что это кислота, установили позже и дали ей название «борная» – производное от слова «бура»). И только в 1808 г. Гей-Люссак, обезвожив предварительно борную кислоту, из полученного ангидрида выделил свободный бор (нагреванием с металлическим калием в медной трубке); его название произошло от названия кислоты.

Соединения алюминия, в частности квасцы (что означает «кислый») или по латински «алюмен» (отсюда название «алюминий») известны издревле (V век до н.э.). Это двойные соли состава  $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где М – ЩМ или аммоний. Их применяли (и применяют до сих пор) для протравливания тканей<sup>1</sup>, как дубящие вещества при выделке кожи, в медицине в качестве прижигающего средства, так как, гидролизуясь в водных растворах (по катиону  $\text{Al}^{3+}$ ), они создают кислую среду (отсюда их название «квасцы»). В твердом виде квасцы представляют собой кристаллы октаэдрической формы, отличающиеся от кристаллов солей  $\text{M}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (при сливании растворов которых в эквимольном соотношении синтезируют квасцы).

В 1754 г., действуя на квасцы щелочью, получили оксид алюминия, названный «алюмина». В 1782 г. Лавуазье предположил, что это оксид неизвестного металла. В начале XIX века Дэви безуспешно пытался выделить его из оксида **электролизом** (после того, как применил этот новый метод для выделения ЩМ). И лишь в 1825 г. данную задачу решил Эрстед. Пропустив хлор через раскаленную смесь глинозема и угля, он получил безводный хлорид алюминия, из которого восстановил алюминий амальгамой калия. А затем разложил полученную амальгаму алюминия, отогнав ртуть нагреванием. Этот способ был очень дорогим и вредным, да и алюминий получался сильно загрязненным (внешне похожим на олово). Достаточно чистый и блестящий алюминий выделил Дэвиль в 1855 г., но тоже очень дорогим методом – восстановивая натрием из смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{AlCl}_3$  (полученного из глинозема). Поэтому Al ценился дороже золота. Перелом в истории Al наступил в 1886 г., когда его стали по-

<sup>1</sup> Использование растворов квасцов при крашении придает краскам ткани яркость, поэтому предполагают, что слово «алюмен» образовалось от слова «люмен» - «свет», «яркость».

лучать электролизом расплава смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Этот метод применяют и в современном производстве алюминия.

Если соединения бора и алюминия были известны давно, то их аналоги открыты сравнительно недавно: индий и таллий - в 1863 г. по линиям спектра (соответственно синей и зеленой, поэтому их названия образовались от слов «индиго» (синяя краска) и «таллос», что по-гречески значит «молодая зеленая ветвь») Галлий был предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г., а открыт 4 года спустя Буабодраном и назван в честь Франции («Галиа» по-латински).

В лаборатории бор синтезируют, сплавляя его оксид с магнием. Образующиеся при этом оксид и борид магния удаляют из продукта обработкой хлороводородной кислотой<sup>1</sup>. Полученный таким способом В содержит до 30% примесей, в частности, соединения бора с металлами, а также с кислородом. С последним он дает очень **прочные** связи (**стабилизированные**  $\pi(p-p)$ -перекрыванием), поэтому при нагревании на воздухе В (бурый порошок) легко переходит в оксид (белого цвета).

Алюминий используют готовый (реактивный) в виде гранул или порошка.

### Химические свойства алюминия

Алюминий проявляет, в основном, **восстановительные** свойства, имея низкий ОВП ( $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ В}$ , а в щелочной среде  $E^0(\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}^0) = -2,35 \text{ В}$ )<sup>2</sup>. Он более сильный восстановитель, чем бор, не только с позиции термодинамики ( $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{В}) = -0,87 \text{ В}$ ), но и кинетики – из-за более низких потенциалов ионизации ( $I_1$  равны 6,0 эВ и 8,3 эВ соответственно) и вследствие меньшей энергии кристаллической решетки простого вещества (т.пл.(Al)=660<sup>0</sup>С, а т.пл.(В)=2300<sup>0</sup>С).

Термодинамически обусловлены реакции Al с  $\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) = -1,47 \text{ В}$ ) и с  $\text{O}_2$  воздуха ( $\Delta G_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1582 \text{ кДж/моль}$ ). Но при об.у. эти реакции не идут из-за образования на поверхности М **плотной** оксидной пленки. Однако взаимодействие с более активными реагентами – галогенами, эта пленка не мешает; правда, к смеси порошков Al и  $\text{I}_2$  добавляют каплю воды (зачем?).

Кроме того, несмотря на оксидную пленку, алюминий легко вытесняет другие менее активные металлы из водных растворов их солей, причем скорость реакции зависит от природы аниона соли. В частности, Al вытесняет медь быстрее из хлоридных растворов, чем из сульфатных, поскольку в присутствии хлорид-ионов происходит разрыхление поверхностной пленки алюминия до коллоидного состояния (поэтому и коррозия металлов в морской воде идет гораздо активнее, чем в обычной).

Оксидная пленка Al легко реагирует со щелочами, а также с **разбавленными** кислотами, поэтому и металл в них растворяется. Напротив, при действии на алюминий **сильных** окислителей, например, конц. $\text{HNO}_3$  или конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пленка утолщается (с 0,01 мкм до 30 мкм), и глубже процесс практически не идет.

Такую **дополнительную** пассивацию алюминиевых изделий иногда проводят специально, чтобы повысить их коррозионную устойчивость (в частности, при этом снижается способность Al растворяться в разбавленных кислотах).

<sup>1</sup> При действии HCl на бориды магния выделяется смесь бороводородов, самовоспламеняющихся на воздухе.

<sup>2</sup> Поэтому рекомендуют мыть алюминиевую посуду, протирая ее уксусной кислотой, а не содой.

С другой стороны, пассивирующее действие оксидной пленки можно устранить **амальгамированием**, натирая поверхность алюминия ртутью<sup>1</sup>. И тогда металл реагирует и с водой, и с  $O_2$  воздуха при об.у. (На амальгмированной поверхности атомы Al разбавлены атомами Hg, поэтому формируется **не сплошная** пленка  $Al_2O_3$ , а в виде отдельных нитей (образующих «щетину»), и пассивация не происходит.)

Проявляя большое сродство к кислороду ( $\Delta H_f(Al_2O_3) = -1676$  кДж/моль), Al в виде порошка при поджигании легко вытесняет (как и магний) углерод из  $CO_2$ , а также большинство металлов (Mn, Cr, V, W, Fe и др.) из их оксидов, связывая кислород в  $Al_2O_3$ . В частности, взаимодействие компонентов термита (смесь 75% Al и 25%  $Fe_2O_3$ ) протекает столь бурно (с разбрасыванием искр), что температура реакционной зоны достигает  $3000^\circ C$ . Это используется, например, для сваривания рельс железом, образующимся по данной реакции.

### Кислородные соединения p-элементов III группы

**Оксиды и гидроксиды.** Оксиды и гидроксиды **аналогов** бора резко отличаются по структуре и свойствам от соединений **самого** бора.

Так, борная кислота состоит из **мономеров**  $H_3BO_3$ , соединенных **слабыми** H-связями и ММС [24]. Как следствие, независимо от способа ее синтеза (гидратацией ли оксида, осаждением ли из раствора и т.д.) **сразу** формируется **кристаллическая** (правильная) решетка (в форме чешуек белого цвета), поэтому активность борной кислоты практически не зависит от времени хранения.

Напротив, при осаждении гидроксидов аналогов бора (из растворов солей Э(III) действием щелочи), как и в случае других малорастворимых соединений получают полимеры с **ковалентными** связями. Из-за высокой **прочности** этих связей скорость их образования значительно превышает скорость роста кристаллов. (Ибо вследствие **направленности** ковалентных связей (в отличие от ионных и металлических) формирование **правильной** решетки идет медленно.) Поэтому получают **аморфные**<sup>2</sup> осадки с высокоразвитой поверхностью и, значит, **активные**. (Так, свежеполученный  $Al(OH)_3$  сравнительно легко растворяется в разбавленных кислотах, а также (в силу своей амфотерности) и в щелочах.) Однако при стоянии эти гидроксиды **кристаллизуются** (т.е. формируется **правильная** решетка) и их активность падает.

А второе отличие оксидов и гидроксидов аналогов бора от соединений самого бора состоит в следующем. При нагревании все гидроксиды p-элементов III группы, даже  $TiOH^3$ , теряют воду, но в случае алюминия (и его аналогов в ст.ок. (+3)) этот процесс **необратим**, т.к. получается продукт с очень прочной решеткой (т.пл.  $Al_2O_3$  равна  $2050^\circ C$ ). А  $B_2O_3$  с гораздо менее стабильной структурой [23] (т.пл.= $450^\circ C$ ) при об.у. поглощает даже влагу воздуха, снова образуя борную кислоту. Подчеркнем, что **оксид** бора (в отличие от  $H_3BO_3$ ) – **полимер**. Поэтому при расплавлении легко переходит в стеклообразное (т.е. аморфное) состояние.

<sup>1</sup> Амальгамировать можно, обрабатывая алюминий раствором соли ртути. При этом восстановленная алюминием ртуть покрывает поверхность металла, образуя с ним амальгаму.

<sup>2</sup> Если  $Al(OH)_3$  получать, пропуская  $CO_2$  через раствор алюмината, то формируется кристаллическая структура.

<sup>3</sup> Гидроксид таллия(I) желтого цвета при  $100^\circ C$  чернеет, переходя в  $Tl_2O$ , который хорошо растворяется в воде, снова образуя  $TiOH$ . Борная кислота дегидратируется выше  $170^\circ C$ , причем процесс идет через образование промежуточного продукта – полиметаборной кислоты  $(HBO_2)_n$ .

**Соли.** Метабораты тоже являются **полимерами**, а потому (подобно  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  и силикатам) легко образуют **стекла**; например, при прокаливании смеси буры  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  с солями многозарядных металлов. Они могут иметь разный состав и

часто окрашены в характерные цвета:  $NaBO_2 \cdot Cr(BO_2)_3$

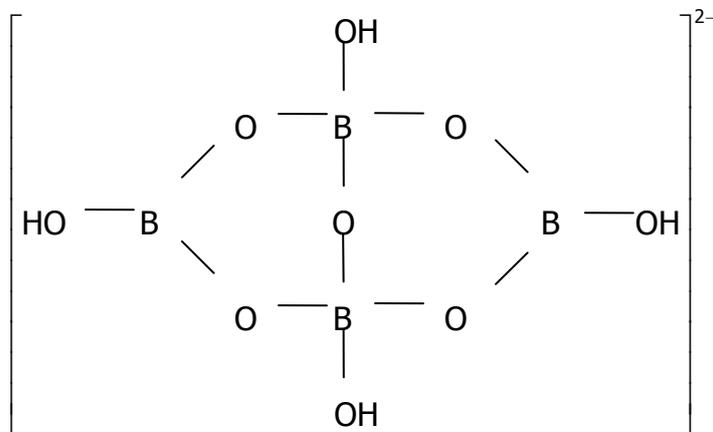
– зеленый;

$2NaBO_2 \cdot Co(BO_2)_2$  – синий и

т.д., что используется в аналитической химии. Буру также применяют для получения эмалей, благодаря ее свойству растворять оксиды металлов с образованием

стеклообразных боратов. Подчеркнем, что простейшая формула буры точнее записывается как

$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ , т.е. ее анион – тетрамер, в котором орбитали бора имеют  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизацию (рис. 19). Причем, из-за способности В давать боркислородные циклы и цепи, построенные из фрагментов  $BO_3$ , и  $BO_4$ , наблюдается большое **структурное** разнообразие боратов.



**Рис. 19.** Графическая формула тетраборат-аниона

Отметим, что если бор в солях выступает лишь в роли **анионообразователя**, то его аналоги чаще составляют **катионную** часть солей, причем их ацетаты, нитраты, сульфаты и галиды растворимы в воде (кроме ТГГ), но гидролизуются, и тем в большей степени, чем меньше радиус катиона. (Поэтому сульфиды алюминия и галлия в контакте с **водой** не существуют, а индий(III), напротив, осаждается сероводородом из **водных** растворов.)

К тому же, в случае аналогов бора сравнительно небольшой радиус ионов  $E^{3+}$  и высокий заряд способствуют образованию не только достаточно прочных катионных КС (аквакомплексов), а также двойных солей, в частности, квасцов (см. выше), но и анионных КС (например, галидных).

## О токсичности соединений В и Аl

Соединения бора **противопоказаны** животным организмам, в том числе человеку, т.к. приводят к нарушению обмена веществ и заболеванию желудочно-кишечного тракта. Алюминий в ряду **токсичности** металлов (для человека) находится на последнем месте. Однако при его избытке в организме может быть дегенерация нервных клеток (болезнь Альцгеймера), заболевания почек и печени; кроме того, он способствует превращению нитратов в более вредные для организма нитриты. Вследствие высокой химической активности, особенно токсичными являются водородные соединения бора и алюминия, а также все соединения их аналогов.

## Лабораторная работа «БОР И АЛЮМИНИЙ»

### ОПЫТ 1. Получение оксида бора и его свойства

Небольшое количество борной кислоты нагреть на жести (на плитке), а когда масса начнет вспучиваться, подцепить часть ее стеклянной палочкой и потянуть. Наблюдается ли стеклообразность полученного продукта? Проверить после охлаждения окси-

да его отношение к влаге воздуха, к воде, а также к хлороводородной кислоте и щелочи, добавляя по 3 капли реактива к небольшому (почему?) количеству оксида. Сделать вывод о кислотно-основных его свойствах.

### **ОПЫТ 2. Получение и свойства борной кислоты**

**А. Получение.** На предметном стекле к 1 капле насыщенного раствора буры добавить 1 каплю конц. $H_2SO_4$ , на этом же стекле те же капли поместить рядом и соединить их каплей воды. Рассмотреть форму образующихся кристаллов под микроскопом, сравнить их между собой, а также с формой кристаллов товарной  $H_3BO_3$ .

**Б. Качественная реакция.** К 1 г борной кислоты (в пробирке) прилить 10 мл этилового спирта и 1 мл конц. $H_2SO_4$ . Перемешивая содержимое пробирки, нагреть его на водяной бане до полного растворения кристаллов. Полученную жидкость вылить в фарфоровую чашку (под тягой) и поджечь. Что наблюдается и почему?

#### **В. Кислотные свойства**

1. Определение pH. Приготовить 12 мл насыщенного раствора борной кислоты. Измерить его pH, используя pH-метр или УИБ. Дать объяснения полученным результатам. Раствор сохранить для выполнения пункта 2 и опыта Г-1.

2. Реакция с магнием. Отобрать 2 мл борной кислоты, полученной по пункту 1, и опустить в нее кусочек магниевой ленты. Что наблюдается и почему?

#### **Г. Вытеснение кислот**

1. Угольная кислота. К лопаточке карбоната натрия добавить 2 мл раствора борной кислоты, приготовленного в опыте В-1. Объяснить результат.

2. Хлороводородная кислота. Растертую смесь сухих борной кислоты и хлорида натрия нагреть в тигле на плитке (под тягой). Что происходит и почему?

### **ОПЫТ 3. Свойства буры**

**А. Гидролиз.** Приготовить 20 мл насыщенного раствора буры и определить его pH с помощью pH-метра или УИБ). Объяснить результаты.

**Б. Сплавление с оксидом металла.** Окисленную медную проволоку опустить в сухую буру и затем поместить в пламя спиртовки на 2 мин. Повторить эту операцию несколько раз. Что наблюдается?

**В. Осаждение катионов.** В 4 пробирки поместить по несколько капель растворов солей: в 1-ую – соли Cr(III), во 2-ую – Fe(III), в 3-ю – Co(II) и в 4-ую – Cu(II), – и добавить (в каждую пробирку!) по 3 капли насыщенного раствора буры. Отметить цвета осадков. Установить боратами или гидроксидами они являются (как?).

### **ОПЫТ 4. Взаимодействие алюминия с простыми веществами**

**А. Реакция с кислородом.** Пластинку алюминия очистить наждачной бумагой. На свежую поверхность металла нанести каплю соли ртути(I) или (II). (Эти растворы ядовиты!) Наблюдать изменение внешнего вида пластинки под каплей. Почему оно происходит? Затем каплю стряхнуть в специальную банку, а пластинку, промокнув фильтровальной бумагой, оставить на воздухе. Наблюдать окисление алюминия и происходящее при этом разогревание пластинки. Каков вид продукта? Что наблюдается и почему, если порошок алюминия микродозами всыпать в пламя спиртовки?

**Б. Реакция с бромом.** (Опыт проводить в вытяжном шкафу!) Поместить в пробирку, вставленную в стаканчик, маленький кусочек алюминия и прилить 6-7 капель брома. Что начинает происходить через несколько минут? Дать объяснения.

### **ОПЫТ 5. Взаимодействие алюминия со сложными веществами**

**А. Реакция с водой.** Гранулу Al очистить наждачной бумагой и опустить в коническую (зачем?) пробирку с дистиллированной водой. Выделяется ли водород? Осторожно, чтобы не раздавить пробирку, потереть поверхность алюминия стеклянной палочкой. Происходит ли выделение газа? Почему?

Извлечь Al из пробирки, осушить, положить на фильтровальную бумагу и смочить его поверхность одной каплей раствора соли ртути(I) или (II). Через 3 мин стряхнуть каплю в специальную банку, алюминий промокнуть фильтровальной бумагой и снова опустить в пробирку с водой. Что наблюдается и почему?

**Б. Реакция с хлоридом аммония.** В пробирку с 1 мл насыщенного раствора хлорида аммония опустить гранулу алюминия. Нагреть содержимое пробирки в пламени спиртовки. Объяснить наблюдения.

**В. Вытеснение меди(II).** Налить по 1 мл 0,5M растворов: в одну пробирку – хлорида меди(II), а во вторую – сульфата меди, опустить по грануле алюминия и нагреть содержимое пробирок. Одинаков ли внешний эффект? Почему?

**Г. Восстановление перманганат-ионов.** Небольшой кусочек алюминия облить в пробирке 1M  $H_2SO_4$  и затем добавить немного разбавленного раствора  $KMnO_4$ . Что наблюдается при об.у. и при нагревании?

#### **ОПЫТ 6. Взаимодействие алюминия с кислотами**

**А. С  $H_2SO_4$ .** В две пробирки поместить по кусочку Al и добавить в одну – 1 мл 1M серной кислоты, а в другую – концентрированной. Что наблюдается и почему при об.у. и при нагревании. Каков состав газообразных продуктов?

**В. Пассивация алюминия, взаимодействие с HCl.** Обработать в пробирке в течение 15 мин гранулу алюминия конц. $HNO_3$  ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Есть ли видимый эффект? Затем слить жидкость, промыть гранулу водой. Во вторую пробирку поместить необработанную гранулу алюминия и затем в обе пробирки добавить по 1 мл 1M HCl. Сравнить интенсивность реакций и объяснить полученные результаты.

#### **ОПЫТ 7. Получение и свойства гидроксида алюминия**

**А. Синтез. Изучение амфотерных свойств.** К 1 мл соли алюминия добавить 1 мл карбоната аммония. Отметить цвет осадка и установить его состав; для чего

а) к 1/3 осадка добавить при **перемешивании** избыток 1M щелочи (но **не более**, чем требуется для растворения осадка), а затем лопаточку сухой соли хлорида аммония; отметить и объяснить наблюдаемый эффект;

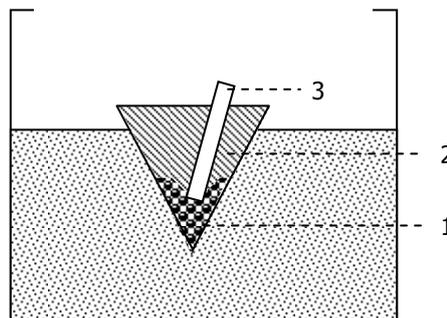
б) оставшийся осадок отфуговать и (после сливания раствора) промыть 2 раза дистиллированной водой (заливая по 4 мл воды, хорошо взмучивая осадок и **после фугования** сливая жидкость). К промытому осадку добавить избыток 1M HCl и отметить внешний эффект. Наблюдается ли выделение газа? На основании полученных результатов сделать вывод о составе осадка и его свойствах.

**Б. Получение алюминиевого лака.** К 4 каплям хлорида алюминия прибавлять по каплям аммиак до образования обильного осадка. Затем прилить 6 капель ализарина и нагреть содержимое пробирки до кипения. Что наблюдается? Почему?

#### **ОПЫТ 8. Исследование алюминийсодержащих солей**

**А. Гидролиз соли алюминия.** К раствору сульфата алюминия добавить насыщенный раствор ацетата натрия. Можно ли обнаружить внешние признаки протекания реакции? Разбавить и прокипятить раствор. Что происходит?

**Б. Получение алюмокалиевых квасцов.** Налить в пробирку по 0,5 мл насыщенных растворов сульфатов алюминия и калия, хорошо перемешать стеклянной палочкой. Что наблюдается через 3 мин? Перенести каплю полученного раствора на предметное стекло и рассмотреть образование кристаллов под микроскопом. (Сравнить



**Рис. 20.** Установка для проведения алюмотермической реакции

с кристаллами исходных веществ.) Раствор сохранить для опыта В.

**В. Применение алюмокалиевых квасцов.** Приготовить две узкие полоски белой хлопчатобумажной ткани. Одну из них оставить не обработанной, а другую опустить в раствор квасцов, полученный в опыте Б, затем в раствор карбоната натрия (выдерживая в каждом растворе примерно по 20 сек) и снять с нее излишки жидкости (промокнув фильтровальной бумагой). Затем обе полоски обработать раствором метилового оранжевого и высушить над плиткой. После чего выдержать их 4 мин в воде, сравнить окраску и сделать вывод.

#### **Дополнительный опыт. Алюмотермия**

Собрать установку (рис. 20). Для этого в небольшой бумажный кулек, высотой  $\approx 6$  см, насыпать хорошо перемешанные мелкодисперсные порошки алюминия (0,6 г) и прокаленного оксида железа(III) (0,2 г) – смесь (1) (рис.20). Сделать в ней углубление, вставить в него магниевую или смоченную спиртом бумажную ленту (3) и засыпать **зажигательной** смесью (2) (рис.20). (Она готовится смешением порошка алюминия (0,8 г) и **мелкорастертого** нитрата калия (1,4 г), причем нитрат калия нужно растирать **обязательно отдельно** от алюминия! Почему?) Кулек поместить в металлический сосуд с песком (под тягой!) и поджечь ленту (3) длинной лучиной. Объяснить наблюдения.

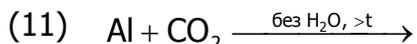
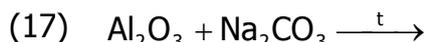
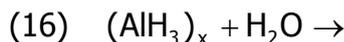
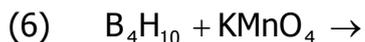
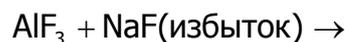
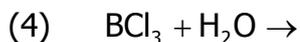
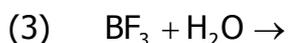
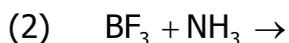
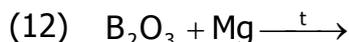
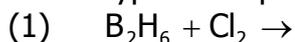
### **Вопросы к семинару по теме «БОР И АЛЮМИНИЙ»**

1. Общая характеристика бора и алюминия. Нахождение в природе. Получение и применение простых веществ (почему трудно синтезировать чистый бор?).
2. Как объяснить резкое изменение свойств при переходе от бора к алюминию? В чем причина сходства бора с кремнием? Почему Si – полупроводник, а Al – металл с высокой электропроводностью? Почему к галлию она резко снижается?
3. Взаимодействие бора и алюминия с простыми веществами, с водой, с кислотами, со щелочами, с оксидами (с  $\text{CO}_2$ ). Алюмотермия. Амальгамирование. Почему Al растворяется в растворе хлорида аммония, но устойчив к конц.  $\text{HNO}_3$ ?
4. Получение соединений B и Al с водородом (в чем их различие?), их отношение к воде, использование в качестве ракетного топлива. Особенность ХС в боранах.
5. Гидридокомплексы. За счет чего  $\text{AlH}_3$  может выступать как донор электронных пар (при проявлении основных свойств) и за счет чего, как акцептор (кислотные свойства)? Примеры таких взаимодействий.
6. Синтез гидроксидов бора и алюминия, их структура и кислотно-основные свойства. Можно ли с помощью кислоты получить основание из раствора соли?
7. Одинаково ли состояние  $\text{OH}^-$ -ионов в борной кислоте и в гидроксиде алюминия? Почему? Как это сказывается на их свойствах? Почему при замещении воды в аквакомплексе трехзарядного иона до состава  $[\text{Э}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  образуется осадок. Почему амфотерные гидроксиды, как правило, малорастворимы.
8. Оксиды бора и алюминия. Модификации. Получение. Применение. Свойства. Одинаково ли отношение к воде и кислотам образцов оксида алюминия, синтезированных при разной температуре? В чем растворяется кристаллический оксид алюминия? Почему глина пластична, а корунд тверд?
9. Как получить  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  из глины? Написать в ионной форме уравнения гидролиза солей:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ . Как зависит степень полимеризации анионов в боратах, силикатах и т.п. от pH среды и концентрации маточного раствора? Привести примеры боридов, боранов, боратов.

орбиталей бора и прочность связи B–F при переходе от  $\text{BF}_3$  к  $\text{BF}_4^-$ ? То же ли наблюдается при переходе от  $\text{NH}_3$  к  $\text{NH}_4^+$ ? Почему? Можно ли получить безводный  $\text{AlCl}_3$  термической дегидратацией его кристаллогидрата? Почему  $\text{BF}_3$  – мономер,  $\text{BH}_3$  и  $\text{AlBr}_3$  – димеры, а  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{BN}$  – полимеры? Форма молекулы димера бромид алюминия? Какова структура  $\text{AlF}_3$ ? Почему  $\text{InF}_3$  имеет координационную структуру,  $\text{SnF}_4$  – слоистую,  $\text{SbF}_5$  – волокнистую, а  $\text{TeF}_6$  – молекулярную? Определить направление процесса:  $\text{AlF}_{3(\text{r})} + 2\text{Al}_{(\text{т})} \leftrightarrow 3\text{AlF}_{(\text{r})}$ , если  $\Delta G_f^0(\text{AlF}) = -21$  кДж/моль, а  $\Delta G_f^0(\text{AlF}_3) = -585,2$  кДж/моль. Куда смещает равновесие данной реакции повышение температуры?

11. Нитриды бора и алюминия. Получение, свойства. Боразон, боразол. Чем объяснить сходство в структуре и физических свойствах боразола и бензола?

12. Дописать и уравнять реакции:



## ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ II

1. Общая характеристика p-элементов IV группы. Нахождение в природе. Получение и применение простых веществ, их структура и физические свойства. Условия образования различных модификаций простых веществ углерода.
2. Реакции простых веществ p-элементов IV группы с M, неметаллами, водой, кислотами и щелочами. Различия в химической активности алмаза и графита.
3. Водородные соединения элементов IVA группы. Их устойчивость, способы получения, физические и химические свойства. Соединения с металлами. Получение, классификация, свойства. Карбид кремния. Перкарбиды.
4. Оксиды и гидроксиды p-элементов IV группы в ст.ок. (+2). Получение и структура; свойства, применение. Особенности оксида углерода(II).
5. Оксиды и гидроксиды элементов IVA группы в ст.ок. (+4). Структура, модификации. Физические и кислотно-основные свойства. Применение, получение. Особенности структурообразования кремниевой кислоты. Золь, гель, ксерогель.
6. Окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов p-элементов IV группы, их применение. Свинцовый аккумулятор.
7. Соли моно- и поликислот элементов IVA группы, их использование. Алюмосиликаты, цеолиты. Глины. Цемент. Стекло. Зависимость свойств стекла от состава.

8. Нитриды, синильная и родановодородная кислоты и их соли, получение, свойства, применение. Сульфиды, их растворимость, получение, применение. Галиды, их устойчивость, получение, свойства. Фреоны. Фторокремниевая кислота. Флюаты. Смешанные соединения углерода, фосген.
9. Характеристика р-элементов III группы. Нахождение в природе. Получение, структура, физические свойства и применение простых веществ.
10. Характерные степени окисления р-элементов III группы. Взаимодействие их простых веществ с М, неметаллами, водой, кислотами, щелочами, оксидами и солями. Алюмотермия. Соединения с металлами. Свойства. Применение.
11. Водородные соединения. Их структурные особенности. Получение, свойства, применение. Гидридокомплексы.
12. Оксиды, получение, модификации. Корунд, свойства и применение. Гидроксиды, получение, структура, свойства и применение.
13. Соли р-элементов III группы. Их растворимость. Бура, ее структура, свойства, применение. Нитриды. Боразон. Боразол. Галиды, их устойчивость, структура, получение, свойства, применение. Комплексы, особенности фторидных КС.
14. Общая характеристика s-элементов II группы. Нахождение в природе. Способы получения простых веществ. Физические свойства. Применение. Энергия ионизации атомов и химическая активность s-металлов II группы. Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами.
15. Пероксиды, гидриды, оксиды ЩЗМ, получение, свойства и применение. Гидроксиды, получение, свойства, применение.
16. Растворимость солей ЩЗМ, получение, свойства, применение. Аква-, амино- и анионные КС. Многоядерные комплексы бериллия. Известняк, гипс. Жесткость воды, ее устранение. Иониты, их использование для тонкой очистки воды.
17. Общая характеристика s-элементов I группы. Нахождение в природе. Получение, применение, физические и химические свойства ЩМ. Продукты их взаимодействия с компонентами воздуха. Есть ли корреляция между  $I_1$ ,  $E^0(M^+ / M^0)$  и кинетической активностью ЩМ? Хранение ЩМ и ЩЗМ. Почему ЩЗМ имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем ЩМ?
18. Закономерности изменения тепловых эффектов образования соединений щелочных металлов с водородом, кислородом, галогенами. Свойства гидридов. Пероксиды. Надпероксиды. Получение, свойства, применение.
19. Получение и физические свойства оксидов и гидроксидов ЩМ, химические свойства. Действия щелочей на металлы и неметаллы.
20. Соли ЩМ, их получение. Растворимость, применение. Производство соды, экологические проблемы и пути их решения.
21. Характеристика благородных газов. Нахождение в природе. Получение, применение. Физические и химические свойства. Соединения БЭ.

## **d-ЭЛЕМЕНТЫ**

### **Получение и свойства простых веществ**

История открытий d-элементов первых трех декад охватывает очень широкий период от древности (VIII тысячелетие до н.э.) до сороковых годов XX в. Это объясняется тем, что возможность получения того или иного d-металла (как и других простых веществ) сопряжена, как правило, с разной трудностью вскрытия природных соединений, поэтому открытие часто бывает обусловлено появлением принципиаль-

но новых методов. И естественно, что d-металлы, встречающиеся на Земле в самородном состоянии: медь, золото, серебро, ртуть и железо (метеоритного происхождения), – были известны издревле. Примерно с 3200 г до н.э. научились получать медь и из природных соединений, используя уголь в качестве восстановителя (латинское название «купрум» – от названия о. Кипр, где медь выплавляли, а русское слово «медь» произошло от греческого «металлос», что означало «рудник»). С этого времени медь стали широко применять для технических целей. Как результат каменный век сменился медным, а спустя 1000 лет – бронзовым, поскольку бронза<sup>1</sup> (сплав меди и олова) превосходила медь по прочности и коррозионной устойчивости.

Для восстановления из руды железа (более активного, чем медь, металла), кроме угля, требовалось также дутье. (Повышенный поток O<sub>2</sub> интенсифицирует процесс сгорания угля, в результате чего развивается более высокая температура.) Поэтому железо (точнее сталь) удалось выплавить много позже – лишь в 1500 г. до н.э. Против нового стального оружия, бронзовое – было бессильно, как следствие, примерно с XII в. до н.э. начинается железный век. В латинском названии «феррум» (крепость) как раз и отражена повышенная прочность железных изделий, это же включает в себе русское слово «железо», образованное от глагола «лез» – резать.

Латинские названия других металлов древности: «аргентум» (белый, сверкающий) и «аурум» (утренняя заря) подчеркивают красивый блеск металлов, как и русское название «серебро» – от «серп» (Луны) и «золото» – от «сол» (Солнце). А латинское «гидраргирум» (жидкое серебро) отражает необычное для металла агрегатное состояние ртути. Русское название «ртуть», возможно, произошло от слова «руда» – красный цвет – цвет природного соединения киновари HgS.

Одним из результатов алхимического периода химии явилось получение металлического цинка (в XII в. в Индии). В Европе цинк впервые был выделен лишь в 1742 г, хотя латунь (сплав меди с цинком, образующийся при нагревании меди с цинксодержащими минералами) была известна ещё во II веке до н.э. Название этому металлу, вероятно, дали за внешний вид – германское «цинко» означает «бельмо на глазу». Аналог цинка – кадмий открыт позже его – в 1817 г. Название он получил за желтый цвет своего сульфида. (Кадмией с древних времен называли вещества, придающие меди, выплаваемой из руды золотистый цвет.)

В XVIII в. основной целью химии становится не превращение металлов в золото, как в период алхимии, а прежде всего помощь промышленности и металлургии. Поэтому основное внимание химики уделяли исследованию минералов и горных пород. К этому времени их арсенал включал не только сильные кислоты (соляную, азотную, серную), но и «царскую водку», которые позволяли переводить в раствор многие природные вещества. В результате были впервые выделены кобальт (1735 г.), никель (1757 г.), марганец (1774 г.), вольфрам (1783 г.), титан (1791 г.) и хром (1797 г.). Хром получен из крокоита PbCrO<sub>4</sub> –красной сибирской свинцовой руды, его название образовано от греческого «хрома» (цвет) за яркую и разнообразную окраску его соединений (из которых можно полностью составить «радугу»).

Название «титан» было дано в честь титанов – древних мифологических обитателей Земли и подчеркивало, что элемент выделен из её вещества (минерала рутила TiO<sub>2</sub>). Хотя Co, Ni и Mn открыты лишь в XVIIIв., но их соединения использовались в стекловарении задолго до этого: вещества, содержащие кобальт – для получения синего стекла, а включающие никель – зеленого. Марганцевые руды применялись для обесцвечивания грязно-зеленого (бутылочного) стекла (благодаря связыва-

---

<sup>1</sup> Название «бронза» (первого сплава, полученного человеком) – от имени города Бринзини, где его продавали

нию ионов железа), поэтому называли «манганом» от слова «мангане» – «чистить», отсюда название элемента.

Слова же «кобальт» и «никель» образованы от ругательных слов «кобольд» (насмешливый дух) и «николас» (обманчивый бездельник), ибо их природные соединения, внешне напоминающие соответственно серебряную и медную руды, мешали при получении других металлов. Мешающим действием обладала и вольфрамовая руда, которая связывала выплавляемое олово в шлак, т.е. «съедала» его, поэтому название металла образовалось от немецкого «волферт» (волк). Уже в XIX в. (1817 г.) получен аналог вольфрама – молибден. (Слово произошло от древнегреческого названия свинца «молибдос» из-за внешнего сходства свинцового блеска PbS и молибденового минерала MoS<sub>n</sub>.)

Используя «царскую водку», в начале XIX в. установили, что природная платина не является чистым веществом, а содержит примеси других (тоже благородных) металлов (которые поэтому были названы платиновыми). С помощью царской водки удалось также выделить эти металлы в чистом виде (даты их открытий и происхождение названий см. в табл.2).

**Таблица 2. Платиновые металлы**

Элемент	Год открытия	Происхождение названия
Pd	1803	В честь планеты Паллады, открытой в 1801 г.
Rh	1804	От греческого «родон» – «роза», за розовый цвет соединений родия.
Ir	1804	От греческого «иридос» – «радуга», вследствие разнообразной окраски солей иридия.
Os	1804	От греческого «осме» – «запах», за резкий запах оксида осмия.
Ru	1844	От латинского «Рутения» - «Россия»

Сама платина, поскольку встречается в самородном состоянии, вероятно, была известна ещё в древности, однако впервые описана в 1557 г. как металл очень прочный, огнестойкий (т.пл. 1773 °С, а у Au – 1063 °С) и, следовательно, мало пригодный из-за невозможности его обработки. Это и отразилось в пренебрежительном названии «платина», что значит «серебришко» (от испанского названия серебра «плата»).

В начале XIX в. выделены и металлы VB группы. Первое открытие ванадия состоялось в 1801 г., но не подтвердилось, и свое название (в честь бога красоты скандинавской мифологии – Ванадиса) он получил при втором открытии, спустя 30 лет. В 1801 г. был выделен и ниобий, а через год – тантал. Последний назван в честь Тантала, поскольку TaO<sub>2</sub> (компонент руды) не растворялся в кислоте, т.е. не насыщался ею, как и мифический Тантал, наказанный Зевсом, который, стоя по горло в воде и, терзаясь жаждой, не мог её утолить. А так как ниобий сопутствует танталу (их разделили лишь в 1844 г.), то и был назван в честь дочери Тантала – Ниобы.

Позднее открыты элементы III Б группы: в 1826 г. – лантан (что по-гречески значит «скрываться», т.к. он был обнаружен в цериевой земле); в 1842 г. – иттрий (от названия минерала иттербита, из которого выделен данный металл); скандий был предсказан Д.И.Менделеевым в 1871 г., а впервые получил его спустя 8 лет Нильсон и назвал в честь своего отечества – Скандинавии.

Уже в XX в. (в 1914 г.) был выделен в **чистом** виде аналог титана – цирконий. Хотя минерал циркон (от слова «царгун», что значит «окрашенный в золотистый цвет»), давший название элементу, известен издревле как драгоценный камень. **Нечистый** же цирконий получен Берцелиусом ещё в 1824 г. Аналог циркония – гафний

открыт (по спектру) в 1911 г в Копенгагене и его название образовалось от древнего названия этого города.

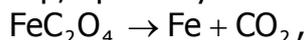
Предсказанные Д.И. Менделеевым аналоги марганца: экмарганец (технеций) и димарганец (рений) получены в 1936 и 1922 г.г. соответственно. Последний элемент назван в честь рейнской провинции Германии (родины одного из авторов открытия), а слово «технеций» – производное от «техника» и отражает тот факт, что элемент был синтезирован искусственно (из Мо в циклотроне). Лишь потом его обнаружили в природе – в продуктах распада урана.

Большинство d-металлов при открытии получали спеканием оксидов с углем или восстановлением их в токе водорода. Иногда, как при первом выделении чистого ванадия (в 1869 г.), прокаливанием хлорида  $M(VCl_4)$  в атмосфере  $H_2$ .

В лаборатории d-M получают, вытесняя их из растворов солей металлами, стоящими в ряду напряжений левее, чаще цинком. По этому же ряду определяют реагирует ли d-M с кислотами, но с учетом возможности пассивации [24].

С другой стороны, ряд напряжений может нарушаться при увеличении степени дисперсности металла. Так, в виде тонкого порошка Ag растворяется в присутствии  $O_2$  даже в 20%-ной  $H_2SO_4$  (а компактное серебро – лишь в 80%-ной). Дело в том, что порошки имеют не только бóльшую поверхность взаимодействия и бóльшую долю поверхностных, а значит, **слабосвязанных** атомов (по сравнению с атомами внутри решетки), но и сама решетка в ходе синтеза **порошковых** металлов часто формируется **искаженной**, а значит, менее прочной.

Например, при получении железа разложением оксалата:



требуется сравнительно невысокая температура, поэтому не происходит спекания порошка. Как следствие, его решетка в какой-то степени аналогична решетке исходного вещества, что повышает активность металла. К тому же, происходящая затем **перестройка** решетки M ведет к **саморазогреванию**. Этим объясняются **пиррофорные** свойства (т.е. самовоспламеняемость, например, при пересыпании) многих **свежеполученных** металлических порошков.

### Кисотно-основные свойства гидроксидов d-элементов

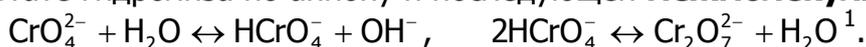
Как и в случае p-элементов, с повышением степени окисления d-металла, как правило, растет отношение  $n(O^{-2})/n(OH^{-})$  в гидроксиде, а значит, увеличивается способность Э смещать к себе электронную плотность. В результате этого во фрагменте Э – O – H связь Э – O упрочняется, а O – H ослабевает, и, как следствие, растут кислотные свойства гидроксида [24].

Например, соединения Cr(VI) ( $CrO_3$  или  $H_2CrO_4$ ) относятся к кислотным. Поэтому они при действии щелочи образуют **оксосоли** ( $K_2CrO_4$ ), а не гидроксиокомплекс, как **амфотерные** соединения, в частности, гидроксид хрома(III) ( $Na_3[Cr(OH)_6]$ ). Однако **основные** свойства в случае  $Cr(OH)_3$  (и  $Cr_2O_3$ ) преобладают над кислотными, поскольку гидролиз Cr-содержащих солей по катиону ( $Cr^{3+}$ ) протекает в меньшей степени, чем по аниону ( $[Cr(OH)_6]^{3-}$  или  $CrO_2^-$ ).

Наблюдается также усиление **кислотных** свойств гидроксидов в периодах слева направо (?) и увеличение **основности** в подгруппах d-металлов сверху вниз [24] (как, в частности, при переходе от Cr к Mo или от Zn к Cd).

Подчеркнем, что анионы сильных кислот (например,  $HMnO_4$ ) существуют в растворах в виде **мономеров**, а слабых и даже средних (как, например,  $H_2CrO_4$ , для

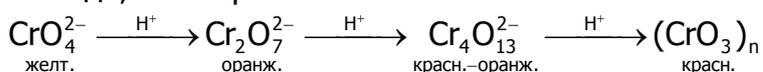
которой  $K_1 = 10^{-2}$ ,  $K_2 = 10^{-7}$ ) **полимеризуются** (в частности, **димеризуются**) в результате гидролиза по аниону и последующей **межмолекулярной** дегидратации:



При растворении **дихромата** калия<sup>2</sup> в воде, напротив, идет реакция **дедимеризации**, и раствор подкисляется:



Таким образом, хромат- и дихромат-ионы находятся в водных растворах их солей в равновесии друг с другом. Добавление к такому раствору ионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , хроматы которых менее растворимы, чем дихроматы, вызывает осаждение хромат-ионов и равновесие (1) смещается вправо. Напротив, при подкислении равновесие (1) сдвигается влево и процессы полимеризации идут глубже, вплоть до образования осадка оксида, что отражает схема:



(Поэтому из **сильно** кислых растворов осаждается не хромат, а дихромат серебра.)

При переходе в декаде от Cr к V и в подгруппе от Cr к W сила кислот (в высшей ст.ок. Э) **снижается** и, **следовательно**, растет склонность к **полимеризации**. Так, в растворах молибденовой и вольфрамовой кислот она наблюдается уже при pH ниже 6. А монованадат-ионы существуют лишь в щелочной среде, в нейтральной же образуются тримеры ( $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ), которые при подкислении переходят в гексамеры  $\text{V}_6\text{O}_{16}^{2-}$ . Причем в ходе полимеризации бесцветный раствор монованадата становится все более желтым и, наконец, выпадает оранжевый осадок  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Указанное усиление **окраски** в случае соединений V, а также Cr, объясняется тем, что с ростом степени полимеризации снижается доля слабополяризуемых оксо-лигандов, а возрастает число **более сильно поляризуемых** оксо-мостиков.

С другой стороны, для наличия интенсивной окраски необходимо, чтобы центральный атом был **сильно поляризующей** частицей, как, например,  $\text{Mn}^{+7}$  в  $\text{MnO}_4^-$  (или немногим слабее:  $\text{Mn}^{+6}$  в  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), ибо окраска возникает как результат перехода электронов с орбиталей кислорода на орбитали ц.а.. Поляризирующее действие Э в высшей ст.ок. снижается в декаде от Mn(VII) к Ti(IV), а также в подгруппах сверху вниз. И в этих же направлениях уменьшается интенсивность окраски соединений. Так,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  – **зеленая** жидкость,  $\text{CrO}_3$  – **красное** твердое вещество,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – **оранжевое** и  $\text{TiO}_2$  – **белое**. Или в подгруппе марганца: растворы, содержащие  $\text{MnO}_4^-$ , – **темно-фиолетовые** (в случае  $\text{MnO}_4^{2-}$  – **зеленые**), содержащие же  $\text{TcO}_4^-$  – **красно-желтые**, а  $\text{ReO}_4^-$  – **бесцветные**.

Если же d-элементы находятся в ст.ок., отличной от номера группы, т.е. имеют **незавершенные** электронные оболочки, то их соединения почти всегда окрашены. (Сравните цвет раствора молибдата аммония и «молибденовой сини», получающейся при выполнении опыта 1Д в лабораторной работе «d-Элементы. Часть 2».)

<sup>1</sup> Считают, что причиной быстрого диспропорционирования  $\text{MnO}_4^{2-}$  в кислой среде является аналогичная реакция конденсации:  $2\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , так как ОВР легче осуществляется через мостиковый кислород.

<sup>2</sup> В промышленности получают дихромат **калия**, т.к. он менее растворим, чем  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , а значит, ионы калия полнее осаждают дихромат-ионы из раствора при синтезе растворимых дихроматов.

## Редокс-свойства сложных соединений d-элементов

**В декадах** слева направо устойчивость d-элементов в **высшей** ст.ок. снижается (из-за роста Z) и, значит, усиливается **окисляющая** способность соответствующих соединений<sup>1</sup> [24]. Особенно нестойки оксиды: если на CrO<sub>3</sub> (твердое вещество красного цвета) капнуть спиртом, то возникает вспышка и оксид зеленеет, т.к. восстанавливается до очень стабильного соединения Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (темно-зеленого цвета)<sup>2</sup>. А с помощью Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> можно зажечь спиртовку, коснувшись ее фитиля палочкой, смоченной данным оксидом (при этом он переходит в более устойчивое вещество MnO<sub>2</sub><sup>3</sup>). Однако нужно помнить, что Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> взрывоопасен, поэтому в него нельзя снова погружать палочку, которой зажигали спиртовку (почему?).

Соли гидроксидов хрома(VI) (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и Mn(VII) (KMnO<sub>4</sub>) стабильнее соответствующих оксидов (?), как следствие, менее опасны в обращении<sup>4</sup>, но тоже являются сильными окислителями ( $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В}$  и  $E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ В}$ ). В этом качестве они широко используются на практике.

Причем, если хром(VI) независимо от среды всегда восстанавливается до Cr(III); хотя и образуются **разные** его соединения (какие?), то в случае марганца среда определяет также **степень восстановления** Mn(VII). (Почему?) [24]

Особенно большое **разнообразие ст.ок.** у ванадия, причем соответствующие им соединения имеют разную окраску. Так, растворы солей V(II) – фиолетового цвета, V(III) – зеленого, V(IV) (точнее, ванадила VO<sup>2+</sup>) – синего, а HVO<sub>3</sub> – желтого цвета. Последовательную смену этих окрасок можно наблюдать при восстановлении V(V) атомарным водородом до V(II). Однако в отсутствие "H" под действием O<sub>2</sub> воздуха<sup>5</sup> V(II) снова окисляется до V(III), а затем до VO<sup>2+</sup> (но не глубже!).

В декадах слева направо восстановительная активность d-металлов в ст.ок. (+2) снижается (?) настолько, что все элементы первой декады **правее хрома** образуют устойчивые в воде **двухзарядные** катионы. Однако при осаждении этих ионов в виде **гидроксидов** их восстановительная активность растет. И гидроксиды Mn(II), Fe(II) и Co(II) **окисляются** даже кислородом воздуха (быстрее пероксидом водорода) до соответствующих продуктов: MnO(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> и Co(OH)<sub>3</sub>. Для окисления Ni(OH)<sub>2</sub> требуется действие более сильного реагента – брома, который, однако, не окисляет Cu(OH)<sub>2</sub> (см. ОВП в табл. 3), а тем более Zn(OH)<sub>2</sub>.

**В подгруппах** d-элементов устойчивость в низших ст.ок. снижается, а в высшей – растет [24]. Поэтому если, например, CrO<sub>3</sub> (как уже говорилось) реагирует со спиртом (даже со вспышкой), то MoO<sub>3</sub>, тем более WO<sub>3</sub> – нет.

<sup>1</sup> Например, серебро обладает окислительными свойствами даже в низкой ст.ок. (+1). Это использовали в черно-белой фотографии: галиды серебра(I) входят в светочувствительный слой фотопленок и фотобумаги. На свету идет реакция  $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}_2$ , т.е. образуется черный порошок металлического серебра, и слой темнеет.

<sup>2</sup> Хотя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является химически достаточно инертным веществом в обычных реакциях, но может служить катализатором, так как его поверхность обладает легко обратимыми редокс-свойствами, поэтому при смешивании данного оксида, например, с сахарным порошком, происходит **сгорание** последнего при поджигании на воздухе, а не просто **плавление**, как в отсутствие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>3</sup> Достаточно сильными окислительными свойствами обладает и MnO<sub>2</sub>, вследствие чего его применяют в качестве катодного материала в сухих батарейках, в которых анодом служит Zn.

<sup>4</sup> Соединения Cr, особенно хрома(VI), токсичны (всего 0,3 г дихромата калия вызывают летальный исход).

<sup>5</sup> В отсутствие O<sub>2</sub> окисление идет водородом воды, но медленнее.

Или другой пример:  $\text{CrO}_3$  при нагревании необратимо теряет кислород, переходя в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  при этом лишь незначительно обедняются кислородом<sup>1</sup>. Причем последние два оксида меняют цвет от светло-зеленого и желтого до желтого и оранжевого, соответственно (в результате образования кислородных **вакансий** в решетках). Однако этот процесс обратим, т.е. при охлаждении на воздухе вакансии исчезают и возвращаются исходные окраски данных оксидов.

**Таблица 3.** Значения редокс-потенциалов ряда веществ в щелочной среде

Редокс-пара	$E^0$ , В	Редокс-пара	$E^0$ , В
$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,27	$\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$	0,48
$\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2$	0,17	$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	1,04
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,40	$\text{Cu}(\text{OH})_3/\text{Cu}(\text{OH})_2$	>1,8

### Комплексные соединения

У атомов d-элементов особенно много **валентных** орбиталей: s-, p- и d-АО **внешнего** уровня и d-подуровень **предвнешнего** уровня; к тому же, они имеют **высокий** заряд ядра при сравнительно **небольшом** атомном радиусе. Поэтому d-Э особенно склонны выступать в роли центрального атома в двойных соли и КС.

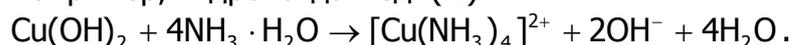
Двойные соли обычно образуются с **крупными** кислородсодержащими лигандами, такими, как, например,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Это соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и квасцы, в частности, хромокалиевые  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [24].

Другой кислородсодержащий лиганд –  $\text{CO}_3^{2-}$  тоже дает сравнительно неустойчивые, как и двойные соли, ассоциаты (например, с ионами цинка), существующие лишь в **слабокислой** среде. В более кислых растворах они разрушаются из-за выделения  $\text{CO}_2$ . Нестойки они и в достаточно щелочной среде из-за выпадения осадка, содержащего d-элемент, (в частности, карбоната-дигидроксида дицинка).

Судя по устойчивости в водной среде близок к двойным солям и роданидный комплекс кобальта(II) ( $\text{pK}_{\text{нест.}}[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-} = -2,26$ ). Однако в менее полярном растворителе, например, в амиловом спирте ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ), он достаточно прочен и является истинно комплексным соединением [23].

Роданидный комплекс железа(III) гораздо стабильнее ( $\text{pK}_{\text{нест.}}[\text{Fe}(\text{CNS})_3] = 4,63$ ) – существует даже в очень разбавленных водных растворах и разрушается лишь в присутствии более сильного комплексанта, например, фторид-ионов ( $\text{pK}_{\text{нест.}}[\text{FeF}_6]^{3-} = 16,1$ ), но не хлорид-ионов ( $\text{pK}_{\text{нест.}}[\text{FeCl}_4]^- = -0,85$ ).

Отметим, что поскольку относительно ионов внешней сферы КС диссоциируют как сильные электролиты, то наблюдается резкий скачок pH при растворении в аммиаке гидроксида металла, образующего достаточно устойчивый аммиачный комплекс, например, гидроксида меди(II):



<sup>1</sup> Даже при сильном нагревании: выше 600°C для  $\text{MoO}_3$  и выше 800°C для  $\text{WO}_3$ , – они сублимируют, но практически без изменения ст.ок.

<sup>2</sup> Хромокалиевые квасцы образуются (в виде темно-фиолетовых октаэдров) при добавлении сульфата калия к раствору сульфата хрома (III) фиолетового цвета, т.е. содержащему аквакомплексы  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

При этом голубой осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  превращается в интенсивно синий раствор. Голубую окраску имеют также кристаллогидраты  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и водный раствор сульфата меди, в то время как безводная соль  $\text{CuSO}_4$  – белого цвета.

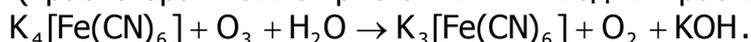
Объяснение **окраски** веществ, в том числе, комплексных, требует в **большинстве** случаев использования **сложных** теорий. Но часто удовлетворительное объяснение дает ТКП, в соответствии с которой различие в окраске КС определяется разной величиной расщепления d-орбиталей ц.а. по энергии ( $\Delta$ ); т.е. комплексы окрашены, если значение  $\Delta$  лежит в пределах 1-4 эВ. (Тогда кванты света, вызывающие переход электронов с нижерасположенных (по энергии) d-орбиталей на верхние, соответствуют **видимой** области спектра.) [21]

Причем поглощение сдвигается в сторону высоких частот (а значит, окраска в сторону низких) по мере увеличения  $\Delta$ . Так, в случае **аквакомплексов** при переходе от **двухзарядного** иона ванадия к **трехзарядному** величина  $\Delta$  увеличивается и, значит, поглощаются (а затем рассеиваются) более короткие волны. Поэтому окраска веществ смещается в сторону менее высоких частот (от фиолетовой к зеленой).

### Желтая и красная кровяные соли

Соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**желтая**) и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**красная**) названы **кровяными**, так как раньше (в середине XVIII века) их получали из берлинской лазури (ярко-синее вещество – краска для текстиля), которую в свою очередь синтезировали, прокаливая бычью **кровь** с поташом ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) и железными опилками<sup>1</sup>.

Так называемая «растворимая» форма «берлинской лазури» (склонная давать коллоидные растворы) может быть представлена формулой  $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ , а форма, выпадающая сразу в осадок, –  $\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_3$ <sup>2</sup>. Желтую кровяную соль (вещество зеленовато-желтого цвета и в сухом виде, и в водном растворе) впервые синтезировали в 1749 г., добавляя к берлинской лазури едкий калий<sup>3</sup>. А при действии на полученный продукт достаточно сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_3$  и т.п.) образуется красная соль (красно-оранжевые кристаллы – их водный раствор оранжевого цвета):



Подчеркнем, что красная кровяная соль вследствие особой устойчивости цианидного комплекса железа(III) – менее сильный окислитель, чем аквакомплексы железа(III):  $E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$ , а  $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ .

Кровяные соли используются в **аналитической** химии: желтая как реактив на  $\text{Fe}^{3+}$ , а красная – на  $\text{Fe}^{2+}$ . В обоих случаях образуется одинаковый продукт – «берлинская лазурь» (см. выше), другое его название – «турнбулева синь». Если же красную соль добавить к раствору, содержащему ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , то получится коричневый коллоидный раствор, который при кипячении в темноте дает «берлинскую зе-

<sup>1</sup> В настоящее время сырьем для получения кровяных солей являются цианистые соединения, образующиеся как побочный продукт при сухой перегонке каменного угля.

<sup>2</sup> В литературе эти формулы часто записываются как  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , что кажется некорректным, поскольку в квадратные скобки обычно включают частицы, связанные ковалентными связями, а за скобками – частицы, соединенные с внутренней сферой преимущественно ионной связью. Но данные вещества – это полимеры, в которых и Fe(II) и Fe(III) расположены однотипно (причем частицы Fe(II) координированы с атомами углерода, Fe(III) – с атомами N), а ионы калия в первом веществе связаны с полимерным анионом  $[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_n^{n-}$  ионной ХС.

<sup>3</sup> Берлинская лазурь очень устойчива в разбавленных кислотах, но разрушается щелочью (даже сильно разбавленной), которая осаждает гидроксид железа(III), а в раствор при этом переходит желтая кровяная соль.

лень»  $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{CN})_6$ . Желтая соль с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  образует белый осадок ( $\text{K}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{CN})_6$  или  $\text{Fe}_3^{\text{II}}(\text{CN})_6$ ), на воздухе он постепенно окисляется до «берлинской лазури».

Отметим, что, несмотря на большую термодинамическую устойчивость, **красная** кровяная соль ( $K_{\text{уст.}} = 10^{45}$ ), в отличие от желтой ( $K_{\text{уст.}} = 10^{35}$ ), **ядовита**. Это объясняется кинетическим фактором, т.е. большей **лабильностью** (подвижностью) анионов  $\text{CN}^-$  (оказывающих отравляющее действие) в красной соли вследствие меньшей энергии стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ) при электронной конфигурации  $d_\varepsilon^5 d_\gamma^0$ , чем в случае желтой соли (конфигурация  $d_\varepsilon^6 d_\gamma^0$ ) [21], [24].

## Лабораторная работа «d-ЭЛЕМЕНТЫ» (часть I)

### ОПЫТ 1. Получение и свойства простых веществ

**А. Магнитные свойства.** Испытать, притягиваются ли к магниту кусочки металлов, имеющих в лаборатории (железа, никеля, кобальта, меди, цинка). Становятся ли они сами при этом магнитами: испытать их действие на стальной скрепке после удаления магнита и сделать вывод.

### Б. Получение и свойства порошкообразных М.

1. Железо. Поместив в фарфоровый тигель лопаточку оксалата железа(II), нагреть его в муфеле (или на плитке в прикрытом тигле) при температуре  $300^\circ\text{C}$  (не выше – при сильном нагревании может образоваться  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) до прекращения выделения газа. Отметить внешний вид продукта, и затем небольшими порциями всыпать его в пламя спиртовки<sup>1</sup>. Что наблюдается? Сгорает ли компактное железо (например, гвоздь) при внесении в пламя спиртовки? Объяснить наблюдения.

2. Медь. Получить порошок  $\text{Cu}$  взаимодействием сульфата меди с железом, высушить его и испытать аналогично железному порошку. Сделать выводы.

**В. Восстановительные свойства цинка.** К 1 мл хлорида железа(III) добавить гранулу цинка. Что наблюдается и почему? Через 15 мин установить **есть ли** в системе железо(II) и **отсутствуют ли** железо(III), используя растворы красной и желтой кровяных солей (после проверки их качества на солях железа(II) и (III)).

**Г. Получение и свойства серебра.** Очистить кусочек медной проволоки и погрузить в раствор нитрата серебра. Что наблюдается и почему? Испытать отношение полученного серебра к конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$  и к конц. $\text{HNO}_3$ . Объяснить результаты. (Все растворы, содержащие серебро, сдать препаратору!)

**Д. Обнаружение  $\text{Cu}$  в сплавах.** На очищенную (наждачной бумагой) и осушенную (после промывания водой) поверхность сплава, содержащего медь, нанести каплю конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$  и через минуту добавить 3 капли конц. $\text{NH}_3$ . Что наблюдается и почему?

### Е. Взаимодействие железа с кислотами.

1. С азотной кислотой. На кусочек железа ( $\approx 1 \text{ мм}^3$ ) подействовать 2 мл 6М  $\text{HNO}_3$ . После полного растворения металла жидкость разделить на 2 пробирки и добавить по 3 капли: в одну – раствора красной кровяной соли, в другую – желтой. Отметить внешние эффекты проведенных реакций и сделать вывод об их продуктах. Аналогично ли отношение к кислотам кобальта и никеля?

2. С хлороводородной кислотой. На железосодержащий сплав нанести каплю 1М  $\text{HCl}$ , через минуту к ней добавить по капле воды и раствора красной кровяной соли. Что наблюдается? Сравнить с результатами пункта Е1 и дать объяснение.

<sup>1</sup> Если порошок, не охлаждая, высыпать с достаточно большой высоты (на асбест) в темноте, то наблюдается искрящийся «дождь». А если смешать его с порошками угля и перманганата калия в тигле, то при нагревании смеси образуется огненный «фонтан».

Проверить, до какой степени окислится железо, если кроме хлороводородной кислоты в системе будут перманганат-ионы. Испытать, одинакова ли будет скорость взаимодействия 1М HCl с разными участками поверхности железного гвоздя, если его сильно изогнуть **непосредственно перед погружением** в кислоту.

### **ОПЫТ 2. Кислотно-основные и редокс-свойства оксидов.**

**А. Изучение растворимости оксида ванадия(V).** В стакан на 50 мл поместить лопаточку сухого  $V_2O_5$ , добавить 20 мл воды и 5 мин. нагревать на плитке при перемешивании. Происходит ли растворение осадка? После охлаждения определить среду в полученной суспензии с помощью рН-метра или УИБ. Сравнить со значением рН дистиллированной воды. Объяснить результаты.

### **Б. Получение и изучение свойств оксидов подгруппы хрома.**

1. Оксид хрома (III). Лопаточку соли дихромата аммония поместить в фарфоровую чашку и прокалить на электроплите под тягой. Что наблюдается? Почему? Продукт испытать на растворимость в 1М щелочи и 1М HCl, затем в их концентрированных растворах при об.у. и при нагревании.

1 г полученного оксида хрома смешать с 0,3 г сахарной пудры и поджечь смесь горящей лучинкой. Горит ли сахарная пудра в отсутствии данного оксида?

2. Оксид хрома(VI). К 0,5 см<sup>3</sup> (по насыпному объему) сухой соли  $K_2Cr_2O_7$  в пробирке добавить 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешать, жидкость после фугования слить, а часть осадка поместить на конец палочки и капнуть на него этиловым спиртом. Что наблюдается и почему?

Нагреванием в тигле на электроплите испытать термостойкость синтезированного оксида и его отношение к действию избытка концентрированных кислоты и щелочи. Сравнить свойства оксидов хрома(III) и хрома(VI) и сделать вывод.

3. Оксид молибдена(VI). Лопаточку соли молибдата аммония поместить в фарфоровый тигель и 2 часа прокалывать в муфеле. Отметить цвет полученного вещества **сразу** после извлечения из муфеля и **после охлаждения**.

Испытать (в разных пробирках!) отношение продукта прокалывания к действию этилового спирта, конц. $H_2SO_4$  и 40%-ной щелочи при об.у. и при нагревании. Влияет ли на растворение оксида молибдена(VI) в щелочи разбавление реакционной смеси дистиллированной воды в 10 раз? Почему? В чем причина различия в свойствах оксидов хрома и молибдена в ст.ок. (+6).

**В. Синтез оксида марганца(VII) и его свойства.** Растереть в фарфоровой ступке лопаточку сухого перманганата калия, добавить 8 капель концентрированной серной кислоты, хорошо перемешать смесь стеклянной палочкой (отметить и объяснить внешний эффект) и этой же палочкой (запачканной в смеси) прикоснуться к фитилю **не зажженной** спиртовки. Объяснить наблюдаемое. (Ни в коем случае не вносить палочку вновь в оксид марганца(VII)! – почему?)

**Г. Получение и свойства оксида меди(II).** Конец медной проволоочки свернуть спиралью, прокалить в пламени спиртовки (объяснить наблюдение) и опустить в пробирку с этиловым спиртом. Что происходит и почему? Повторять описанные действия до изменения запаха содержимого пробирки. Объяснить изменение.

### **ОПЫТ 3. Кислотно-основные и редокс-свойства гидроксидов.**

**А. Получение и изучение свойств  $Cr(OH)_3$ .** К 0,5 мл соли хрома(III) приливать по каплям 1М щелочь до образования обильного осадка. Отметить его цвет. Разделить осадок на 2 пробирки и добавить так же по каплям **при тщательном перемешивании** в одну пробирку 0,5М серной кислоты, в другую – 1М щелочи, но только **до растворения** осадков, не допуская избытка ни одной капли реактивов.

Затем в обе пробирки прилить дистиллированной воды до  $\frac{1}{2}$  объема пробирок, хорошо перемешать их содержимое и нагреть на водяной бане в течение 12 мин. Что наблюдается и почему?

Каковы кислотно-основные свойства **гидроксида** хрома(III)? Сравнить их со свойствами **оксида** хрома(III) (опыт 2Б-1)

**Б. Свойства  $Zn(OH)_2$  и  $Cd(OH)_2$ .** К 1 мл соли цинка добавить при перемешивании 1 мл 1М щелочи и полученный осадок разделить на 4 пробирки. После фугования слить маточный раствор, осадок промыть водой и испытать его отношение (в разных пробирках) к 1М HCl, к 1М щелочи и к насыщенному раствору хлорида аммония.

Аналогично получить и исследовать гидроксид кадмия, сравнить его свойства со свойствами гидроксида цинка и сделать вывод.

**В. Сравнение устойчивости  $M(OH)_2$ .** Налить по 1 мл в разные пробирки растворы солей марганца(II), железа(II), кобальта(II), в четвертую и пятую пробирки – соли никеля(II), а в шестую – меди(II). Во все пробирки добавлять по каплям при перемешивании 1М щелочи: каков внешний эффект, наблюдаемый при добавлении первых ее порций? происходит ли растворение осадков в избытке щелочи? изменяется ли при этом цвет осадков? а при нагревании?

Затем к осадкам в первых четырех пробирках добавить по 4 капли 3%-ного  $H_2O_2$ , а в две последние – по 2 капли брома. Что наблюдается и почему? Каково отношение полученных осадков к конц. HCl? Дать объяснения.

В отчете все наблюдения данного опыта удобно представить в виде таблицы.

#### **ОПЫТ 4. Гидролиз. Хроматы и дихроматы.**

**А. Гидролиз солей железа. Сдвиг равновесия.** С помощью УИБ определить кислотность растворов солей железа(II) и железа(III). Объяснить результаты.

В две пробирки налить по 0,5 мл хлорида железа(III). В одну из них добавить 0,5 мл конц. HCl (почему меняется окраска?). Раствор во второй пробирке разбавить в 3 раза водой и нагреть до кипения. Как и почему изменился его цвет?

**Б. Исследование солей хрома (VI).** Прокалить 0,6 г  $K_2Cr_2O_7$  в тигле до изменения окраски. После охлаждения растворимую часть продукта извлечь водой (а что представляет собой остаток?) так, чтобы получить 20 мл раствора. Определить его значение pH с помощью pH-метра или УИБ; а также определить pH примерно равномолярного раствора исходной соли дихромата калия. Объяснить результаты.

**В. Синтез хромата и дихромата серебра.** На предметное стекло нанести две капли нитрата серебра на расстоянии не менее 2 см друг от друга. Затем к одной из них добавить каплю 2М азотной кислоты и внести в обе капли по одному кристаллику дихромата калия. Одинаков ли цвет образующихся веществ и формы их кристаллов (рассмотреть под микроскопом после высыхания капель)?

#### **Вопросы к семинару по теме «d-ЭЛЕМЕНТЫ» (часть 1)**

1. Общая характеристика d-элементов. Электронная конфигурация их атомов и характерные степени окисления. Особенности соединений ртути(I). Почему d-металлы I-ой группы проявляют ст.ок. (+1)? Сходство d-M с s- и p-элементами соответствующих групп. В какой группе это сходство больше и почему?
2. Нахождение d-элементов в природе. Получение простых веществ. Передел железных руд. Как разделить железо и хром при переработке хромистого железняка? Как определить температуру, при которой возможно восстановление хрома и вольфрама из их оксидов под действием: а)  $H_2$ , б) угля, в) Al?

3. Электрохимическое получение кобальта и никеля. В чем преимущества гидрометаллургии по сравнению с пирометаллургией? Трудности получения металлов высокой чистоты? Способы синтеза чистых М (V, Fe). Методы очистки.
4. Физические свойства d-металлов. Внешний вид М, пластичность, твердость, температура плавления. Расплавом какого металла можно заморозить воду? Почему т.пл. W больше, чем у Cr? Зонная теория кристаллов об электропроводности М, ее изменения в подгруппах меди и цинка, зависимость от температуры. Почему медь проводит ток лучше, хотя цинк более сильный восстановитель?
5. Изменения в декадах и в подгруппах значений потенциала ионизации, радиуса атома, ОВП (зависит ли он от рН среды?). Химические свойства d-металлов, их положение в ряду напряжений, отношение к воде, кислотам, щелочам и к окислительным и щелочным плавням:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и др. Чем объяснить, что  $E^0$  платины (1,19 В) ниже, чем золота (1,68 В)? Почему серебро практически не растворяется в «царской водке»?
6. Чем объясняется способность золота и серебра неограниченно растворяться друг в друге? Какие еще металлы обладают этими свойствами? Почему ниобий и тантал по своим свойствам ближе друг к другу, чем ванадий. Между какими соседними подгруппами d-элементов в большей мере выражено сходство? Почему железо, кобальт и никель объединены в семейство железа в отличие от элементов своих подгрупп, составляющих семейство платиновых Э?
7. Обнаруживают ли железо, кобальт и никель общее в свойствах с элементами своих подгрупп? Почему химическая активность М при переходе к платиновым резко снижается, хотя потенциалы ионизации при этом меняются мало?
8. Растворяется ли Cu в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , если через систему барботировать  $\text{H}_2$ ?  $\text{N}_2$ ?  $\text{O}_2$ ? Каков механизм реакции Cu с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Как его можно доказать экспериментально и теоретически? В каких условиях Cu взаимодействует с HCl? а с HI? Как превратить химическим путем медную пластинку в порошок?
9. Условия и продукты взаимодействия d-М с простыми веществами. Почему при перегорании лампочек они иногда покрываются внутри то белым, а то темным налетом? Можно ли  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  получить из простых веществ, если его  $\Delta G_f = -540$  кДж/моль? Почему различна ст.ок. осмия в продуктах окисления его кислородом ( $\text{OsO}_4$ ), фтором ( $\text{OsF}_6$ ) и хлором ( $\text{OsCl}_4$ )?
10. Коррозия. Средства борьбы с нею. Влияет ли на коррозию присутствие в воздухе газов:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ?  $\text{H}_2\text{O}$ ? Какой металл окисляется первым на поврежденной поверхности оцинкованного железа? никелированного железа? Почему после обработки дихроматом калия повышается коррозионная устойчивость некоторых М? Отношение d-металлов к  $\text{H}_2$ .
11. Получение гидроксидов. Их сравнительная устойчивость. Какие катионы осаждаются разбавленной щелочью в виде оксидов, а не гидроксидов? Почему? Каково действие на растворы хлоридов d-элементов (в ст.ок. +2 и +3) недостатка и избытка NaOH? аммиака? В сточных водах гальванических цехов присутствуют  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; какой дешевый реагент осаждает все 3 иона?
12. Зависимость кислотно-основных свойств соединений d-элементов от их ст.ок. Как изменяются эти свойства в подгруппах (например, при переходе от хрома к вольфраму) и в декадах? В водных растворах в зависимости от рН могут быть следующие ионы:  $\text{VO}_2^+$ ;  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ;  $\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$ ;  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ;  $\text{VO}_4^{3-}$ ;  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ . Выпишите их в ряд, соответствующий повышению доли данного иона при подкислении раствора.

## Лабораторная работа «d-ЭЛЕМЕНТЫ» (часть 2)

### ОПЫТ 1. Изучение редокс-свойств солей

**А. Получение низших степеней окисления ванадия.** Поместить в пробирку 0,5 мл насыщенного раствора ванадата натрия, добавить 5 мл конц. HCl и перемешать. Опустить в раствор три гранулы цинка и отмечать в течение 20 мин изменения цвета жидкости. Объяснить наблюдения.

Затем слить раствор с гранул в фарфоровую чашку. Изменяется ли его окраска при стоянии на воздухе? Почему? Гранулы цинка промыть и вернуть препаратору.

**Б. Восстановление хрома(VI) хлорид-ионами.** К 3 каплям дихромата калия добавить 6 капель конц. HCl и нагреть до изменения окраски раствора. Можно ли объяснить наблюдение, используя значения **стандартных** ОВП реагентов? А как?

**В. Гетерогенная ОВР.** Разотрите отдельно 0,4 г дихромата калия и 0,6 г щавелевой кислоты. В стеклянном стакане смешайте оба порошка с помощью стеклянной палочки (не растирая!) и нагрейте на плитке. Что наблюдается? Почему?

**Г. Синтез хромокалиевых квасцов.** К 1 мл дихромата калия добавить 0,5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (как и почему изменился цвет раствора?), затем погрузить пробирку в воду со льдом и по каплям приливать этиловый спирт до получения темно-фиолетовой окраски. Отметить и объяснить появляющийся запах.

Одну каплю полученного раствора поместить на предметное стекло и выпарить до образования кристаллов. Рассмотреть их под микроскопом, сравнить их с кристаллами сульфата хрома(III) и сульфата калия. Сделать вывод.

**Д. Синтез «молибденовой сини».** К 1 мл насыщенного раствора молибдата аммония добавить 1 мл 2М HCl и 2 гранулы цинка. Что наблюдается и почему? Можно ли в данных условиях получить молибден(III) или вольфрам(III)? Почему?

**Е. Получение и свойства манганат-ионов.** В раствор KMnO<sub>4</sub> (0,5 мл) поместить гранулу сухой щелочи. Что происходит после ее растворения и почему?

Разбавить раствор водой в 10 раз и добавить к нему осторожно по стенке, не перемешивая содержимого пробирки, 2М серную кислоту до изменения окраски раствора. Дать объяснение происходящему.

**Ж. Окислительные свойства перманганат-ионов.**

1. Окисление спирта. В стакан на 100 мл налить конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> слоем 2 см, а затем по палочке (осторожно, чтобы реактивы не перемешались!) – такой же слой этилового спирта. Измельченные кристаллики перманганата калия небольшими порциями всыпать в стакан. Что наблюдается и почему? (**Внимание:** стакан со смесью во время опыта нельзя встряхивать! После опыта сдать препаратору!)

2. Окисление глицерина. К одной лопаточке мелкодисперсного порошка перманганата калия в тигле добавить две капли обезвоженного глицерина (его обезвоживать кипячением в пробирке в течение 20 мин). Что наблюдается и почему?

### ОПЫТ 2. Комплексные соединения

**А. Аквакомплексы.** Кусочек белой ткани (3x3 см<sup>2</sup>) равномерно смочить в фарфоровой чашке раствором соли кобальта(II), затем пинцетом вынуть ткань, дать откapatь и закрепить в лапке штатива над электроплитой (на расстоянии 1 см от плиты). Изменился ли цвет ткани после высушивания? Почему?

Высохшую ткань взять в кулак и ртом дуть через кулак в течение 4 мин. Что происходит с тканью и почему? Каковы условия существования аквакомплексов?

**Б. Получение и свойства аммиачных комплексов.**

1. Синтез КС. Налить по 0,5 мл в одну пробирку раствора сульфата железа(II), во вторую – соли никеля(II), а в третью – соли цинка. Затем во все пробирки добав-

лять по каплям при перемешивании аммиак. Происходит ли растворение образующихся вначале осадков в избытке  $\text{NH}_3$ ? при одинаковом ли его избытке?

2. Получение гидроксида меди(II). К 1 мл раствора соли меди добавить 0,5 мл 1М щелочи, тщательно перемешать содержимое пробирки, разделить его на две равные порции и отделить осадки от раствора фугованием. Жидкость слить, а осадки промыть два раза водой (заливая по 6 мл воды, хорошо взмучивая осадок и затем отделяя от раствора на центрифуге). Измерить рН последнего центрифугата.

3. Сравнение значений рН. Налить в стаканчик на 50 мл 10 мл 6М аммиака и определить среду с помощью рН-метра. Затем этот раствор добавить в пробирки с отмытыми осадками гидроксида меди(II) и тщательно перемешать. Что наблюдается и почему? Измерить рН полученной системы и объяснить результаты.

**В. Изучение устойчивости роданидного комплекса железа(III).** К 0,5 мл раствора соли железа(III) добавить 0,5 мл 10%-ного роданида аммония. Что наблюдается? Почему? Что происходит, если к 1/3 полученного раствора присыпать избыток сухой соли фторида натрия? а хлорида натрия? Объяснить результаты.

**Г. Определение условий получения карбонатного комплекса цинка.** К 0,5 мл соли цинка добавить в одной пробирке 1 мл карбоната натрия, а в другой – по 0,5 мл хлорида аммония и карбоната натрия. Тщательно перемешать содержимое пробирок и нагреть. Сравнить внешние эффекты.

### **ОПЫТ 3. Получение галидов серебра и меди(I); их свойства**

**А. Синтез галидов.** Сливая по 1 мл растворов, получить в трех пробирках иодид меди(I), иодид серебра и хлорид серебра (исходя из солей: сульфата меди, нитрата серебра, иодида калия и хлорида натрия). Каждый осадок (отметить его цвет) разделить на две пробирки, отделить от раствора фугованием и жидкость слить, а осадки сохранить для выполнения опытов Б и В.

**Б. Фотолиз.** Часть каждого осадка, полученного в опыте А, с помощью стеклянной палочки поместить на предметное стекло так, чтобы они не соприкасались друг с другом, и выставить на 2 часа за окно (зачем?).

Отметить, изменяется ли цвет осадков под действием прямого солнечного облучения. Какое вещество можно использовать как наиболее светочувствительное?

**В. Растворение.** Каждый из оставшихся (от опыта Б) осадков разделить примерно поровну и в одних пробирках испытать действие на них 6М аммиака, а в других – насыщенного раствора тиосульфата натрия. Объяснить все наблюдения.

Почему в случае иодида меди осадок вначале белеет (это отбеливание выглядит особенно эффектно, если испачкать осадком белую тряпочку, а затем обработать тиосульфатом натрия, добавляя его с помощью капельницы).

### **Вопросы к семинару по теме «d-ЭЛЕМЕНТЫ» (часть 2)**

1. Как изменяется в декадах и подгруппах устойчивость d-элементов в той или иной степени окисления? Почему?
2. Почему у ванадия наблюдается большое разнообразие ст.ок. (как и у азота)? Расположите их в ряд устойчивости и объясните такое расположение. Можно ли существование  $\text{TaN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\text{TaB}$ ,  $\text{TaB}_2$  и  $\text{Ta}_3\text{B}_4$  расценивать как свидетельство переменной ст.ок. тантала? а в случае  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ?
3. Какие реакции протекают при взаимодействии подкисленного раствора ванадата аммония с металлическим цинком. Как последовательно изменяется цвет жидкости? Чем обусловлена неустойчивость водного раствора дихлорида ванадия? Что с ним происходит при хранении на воздухе? в отсутствие  $\text{O}_2$ ?

4. Как изменяются редокс-свойства соединений элементов подгруппы хрома в зависимости от ст.ок.? Почему перевести Cr(III) в Cr(VI) бромом можно лишь в щелочной среде? Что нужно учесть при фильтровании  $\text{CrO}_3$ ? Составьте «радугу» из соединений хрома.
5. Окислительно-восстановительные свойства марганца в различных ст.ок. Получение солей марганца(II) и (IV), сравнительная устойчивость  $\text{Mn(OH)}_2$  и  $\text{MnCl}_2$ ;  $\text{MnO(OH)}_2$  и  $\text{MnCl}_4$ . Что будет, если через раствор  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  пропускать  $\text{CO}_2$ ?
6. Восстановительные свойства железного купороса и соли Мора. Отношение их (в сухом виде и в виде раствора) к сероводороду, к сульфиду аммония, к  $\text{O}_2$ .
7. Почему не существует  $\text{CoCl}_3$ , но есть  $\text{FeCl}_3$ ? Может ли Fe(III) быть восстановителем? Каков продукт взаимодействия хлора с суспензией гидроксида железа(III) в щелочи? Условия существования феррат-ионов в водном растворе.
8. Как доказать, что Co(III) более устойчив, чем Ni(III)?
9. Термическое разложение нитратов d-элементов. Какие соединения устойчивы для Cu(II), а какие для Cu(I)? Почему? По какой причине растворы солей серебра хранят в склянках из темного стекла? Почему растворимость  $\text{AgCl}$  больше, чем  $\text{AgI}$ , хотя энергия кристаллической решетки в случае хлорида выше? Сулема, каломель. Как отличить соли Hg(I) от солей Hg(II)?
10. Кластеры. Чем объяснить, что кластерные соединения более характерны для Nb и Ta, чем для V? Почему ртуть (имеющая низкую т.пл., а значит слабую связь M – M) образует кластер, в отличие от цинка и кадмия, имеющих гораздо более высокие температуры плавления?
11. Получение и устойчивость комплексных соединений. Характерные координационные числа и конфигурации различных комплексов. Почему аммиачный комплекс Mn(II) образуется лишь при реакции сухого  $\text{NH}_3$  с сухой солью Mn(II)? Что будет при действии аммиака на ее водный раствор? Определить «х» в формуле  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_x$ , если известно, что вещество парамагнитно. Как различить темные порошки  $\text{Ag}^0$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ ?
12. Почему над медной монетой, опущенной в аммиак - раствор бесцветный, а выше – синий? Чем объяснить, что  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  окисляется легче, чем  $[\text{CuCl}_2]^-$ ?
13. Почему при взаимодействии  $\text{NH}_3$  с  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  и  $\text{HCl}$  с  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  продукты реакции имеют одинаковый состав  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , но различную окраску? Возможны ли изомеры для  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ? Какие из следующих формул отражают состав фторидов ванадия, ниобия, тантала:  $[\text{VF}_5]$ ;  $[\text{VF}_6]^-$ ;  $[\text{VF}_7]^{2-}$ ;  $[\text{VF}_8]^{3-}$ ? Возможно ли образование аналогичных хлоридов?
14. Почему резко отличаются т.пл.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $86^\circ\text{C}$ ) и  $\text{CoCl}_2$  ( $740^\circ\text{C}$ )? Какую среду имеет насыщенный раствор нитрата ртути(II). Изменится ли его pH после добавления избытка кристаллов хлорида натрия? Почему?
15. Объясните склонность d-металлов к образованию КС? Почему комплексообразование часто стабилизирует неустойчивые ст.ок. Э, как, например,  $\text{Co}^{+1}$  в  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ?
16. Карбонилы d-элементов. Какие из них можно отнести (и почему?) к числу кластерных соединений? Какую пространственную конфигурацию имеют комплексы никеля(II): аммиачный, цианидный, хлоридный, а также карбонил никеля? Почему для никеля(II) характерно координационное число 4?
17. Применение простых и сложных веществ d-элементов. Сплавы и амальгамы.
18. Дописать реакции:

### А. Подгруппы ванадия и хрома

- (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow$
- (2)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (3)  $\text{MoS}_2 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
- (4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{NaOH} \rightarrow$
- (5)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t}$
- (6)  $\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t}$
- (7)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
- (8)  $\text{Na} + \text{WO}_3 \rightarrow$
- (9)  $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- (10)  $\text{V} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- (11)  $\text{VO}(\text{SO}_4) + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (12)  $\text{CrCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (13)  $\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- (14)  $\text{MoO}_3 + \text{HCl}_{(r)} \rightarrow$
- (15)  $\text{V} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- (16)  $\text{WO}_2 + \text{HCl}_{(r)} \rightarrow$
- (17)  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (18)  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
- (19)  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
- (20)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
- (21)  $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

### Б. Семейство железа, подгруппы марганца, меди и цинка

- (1)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- (2)  $\text{Au} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- (3)  $\text{Ag} + \text{KCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (4)  $\text{CuCl} + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$
- (5)  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \rightarrow$
- (6)  $\text{CuI}_2 \xrightarrow{\text{об.у.}}$
- (7)  $\text{Zn} + \text{SO}_2 \rightarrow$
- (8)  $\text{Mn}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t}$
- (9)  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- (10)  $[\text{Fe}(\text{CNS})_5]^{2-} + \text{NaF} \rightarrow$
- (11)  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$
- (12)  $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- (13)  $[\text{HgS}_2]^{2-} + \text{HCl} \rightarrow$
- (14)  $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow$
- (15)  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow$
- (16)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- (17)  $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (18)  $\text{AgI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$
- (19)  $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$
- (20)  $\text{CuI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$
- (21)  $\text{FeCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$

## КУРСОВАЯ РАБОТА «НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ»

Вещества, которые рекомендуется<sup>1</sup> получить при выполнении курсовой работы:

№ п/п	Целевой продукт	Реагенты и условия синтеза	Литература <sup>2</sup>
1	2	3	4
1	Ag, AgNO <sub>3</sub>	Осадок AgCl, отработанный фиксаж, фото и киноплёнки.	[1], [2]
2	AlCl <sub>3</sub>	Al, HCl	-
3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[1]
4	BaCl <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> , уголь (600-700 <sup>0</sup> C)	[2]
5	CaCl <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> , HCl	[1]
6	CaO	CaCO <sub>3</sub> (850-900 <sup>0</sup> C)	[1]
7	CrO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[2]
8	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (сплавл.)	-
9	CuCl <sub>2</sub>	Cu, HNO <sub>3</sub> , HCl	[1]
10	CuSO <sub>4</sub>	Cu, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.)	[2]
11	FeSO <sub>4</sub>	Fe, 10%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[1]

<sup>1</sup> Эти вещества необходимы при выполнении лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия».

<sup>2</sup> Указаны номера в библиографическом списке, приведенном в конце данного пособия.

12	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Fe}, \text{HNO}_3$	-
13	$\text{FeCl}_3$ (конц. р-р)	$\text{Fe}, \text{HCl}, \text{NaOH}, \text{O}_2$ (через $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )	
14	$\text{FeC}_2\text{O}_4$	$\text{FeSO}_4, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	[3]
15	$\text{I}_2$	а) $\text{KI}, \text{MnO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ б) аптечный иод	[1] [3]
16	$\text{KI}$	$\text{Fe}, \text{I}_2, \text{K}_2\text{CO}_3$	[1]
17	$\text{KNO}_3$	а) $\text{KCl}, \text{NaNO}_3$ б) $\text{KOH}, \text{HNO}_3$	[2] -
18	$\text{KClO}_3$	$\text{KOH}, \text{Cl}_2$	[1] Получение $\text{Cl}_2$ [2]
19	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{KOH}$ (сплавл.)	[2]
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{KOH}, \text{KNO}_3$ (сплавл.)	-
21	$\text{NH}_4\text{Cl}$	а) $\text{NH}_3, \text{HCl}$ б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$ (синтез идет через получение $\text{NH}_3$ и $\text{HCl}$ )	[1]
22	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	а) $\text{CrO}_3, \text{NH}_3$ б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{NH}_3$	[3] -
23	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	$\text{NaVO}_3$ (нас. р-р), $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т.})}$	-
24	$\text{NaI}$	$\text{Fe}, \text{I}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$	[1]
25	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{NaOH}, \text{H}_2\text{S}$	[1]
26	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{NaOH}, \text{SO}_2$	[1]
27	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{S}$	[1] [2]
28	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaOH}, \text{HNO}_3$	-
29	$\text{NaNO}_2$	$\text{NaNO}_3$	[2]
30	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	[2]
31	$\text{NaHCO}_3$	а) $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CO}_2$ б) $\text{NaCl}, \text{NH}_3, \text{CO}_2$	[1] [2]
32	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	а) порошок $\text{SiO}_2$ кипятят в насыщ. $\text{NaOH}$ б) $\text{SiO}_2, \text{NaOH}$ (сплавл.)	- [1]
33	$\text{NaKSiO}_3$	$\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ (сплавл.) <sup>1</sup>	[3]
34	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4$	[1]
35	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{NaOH}, \text{H}_3\text{PO}_4$	[1]
36	$\text{NaVO}_3$	$\text{NH}_4\text{VO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaOH}$	[3]
37	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$ (сплавл.)	[3]
38	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NaBrO}_3$ (сплавл.)	[3]
39	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	а) $\text{PbCO}_3$ ( $490^\circ\text{C}$ ) б) $\text{PbO}$ ( $450-480^\circ\text{C}$ )	[2] [3]
40	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Pb}, 50\%$ -ная $\text{CH}_3\text{COOH}$	[3]
41	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}, \text{HNO}_3$	-
42	$\text{SnCl}_2$	$\text{Sn}, \text{HCl}$ (конц.)	-

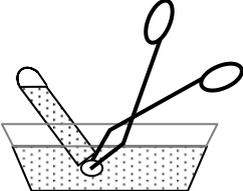
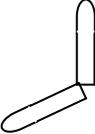
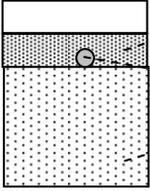
<sup>1</sup> Смесь, содержащая 48%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 52%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , плавится при  $690^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – при  $891^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – при  $852^\circ\text{C}$  (карбонаты берут безводные, иначе при сплавлении с  $\text{SiO}_2$  образуется  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

## ВОПРОСЫ К СОБЕСЕДОВАНИЮ ПО ТЕМЕ «d- ЭЛЕМЕНТЫ»

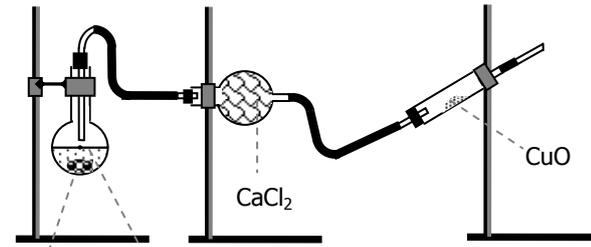
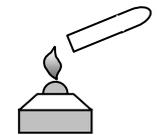
1. Распространенность d-элементов в природе. Форма нахождения и способы получения простых веществ. Пиро-, гидро-, электрометаллургия.
2. Хлорная металлургия. Методы очистки и разделения М. Применение d-М.
3. Расположение металлов в таблице Менделеева. Твердость и пластичность. Закономерности изменения температур плавления d- М в подгруппах и периодах.
4. Электропроводность и теплопроводность М. Зонная теория кристаллов, проводники и диэлектрики.
5. Сплавы, общая характеристика. Виды сплавов. Интерметаллиды и металлиды. Твердые растворы. Сплавы на основе d-элементов. Железные сплавы. Свойства и применение.
6. Электронная конфигурация d-элементов. Характерные степени окисления.
7. Изменения радиусов атомов и потенциалов ионизации в декадах и подгруппах.
8. Химическая активность d-металлов. ОВП как характеристика их реакционной способности. Взаимодействия с водой, кислотами и щелочами.
9. Реакции d-металлов с простыми веществами. Зависимость активности от степени дисперсности. Виды коррозии М и средства борьбы с нею.
10. Твердые растворы  $H_2$ ,  $O_2$  и  $N_2$  в d-металлах; d-М как катализаторы.
11. Оксиды, гидроксиды и соли d-элементов. Их получение, физические свойства, применение. Изменение кислотно-основных свойств в декадах и подгруппах в зависимости от ст.ок. Э. Гидролиз солей.
12. Зависимость редокс-активности соединений d-элементов от их степени окисления и положения в периодической таблице.
13. Продукты восстановления перманганата калия в разных средах.
14. Комплексы d-Э. Получение. Применение. Координационные числа.
15. Зависимость устойчивости комплексов d-элементов от их положения в таблице Менделеева, от природы лиганда и заряда ц.а. Цвет КС с позиций ТКП.
16. Карбонильные комплексы d-элементов, их получение, структура, свойства и применение. Кластерные соединения. Особенности их структуры.

### Образец заготовки отчета

#### Лабораторная работа «ВОДОРОД»

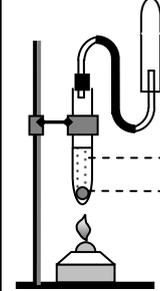
Название опыта	Схемы установок и уравнения реакций	Наблюдения и выводы
<b>Опыт 1. Получение водорода из воды</b>		
А. С помощью цинка	$\text{Zn(очищ.)} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t}$ $E^0(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) =$ $E^0(\text{Zn(OH)}_2 / \text{Zn}^0) = \quad ; \Delta E^0 =$ (...) + фенолфталеин	
Б. С помощью кальция	 $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $E^0(\text{Ca(OH)}_2 / \text{Ca}^0) =$ $\Delta E^0 =$ Вода из кристаллизатора после реакции + фенолфталеин →  Переливание водорода    При поднесении к огню   нижней пробирки → верхней пробирки →  Реакция: $\Delta H^0 =$	
В. С помощью натрия	 бензин $\text{Na} + \text{H}_2\text{O(с фенолфт.)} \rightarrow$ $E^0(\text{Na}^+ / \text{Na}^0) = \quad ; \Delta E^0 =$	
Выводы:		

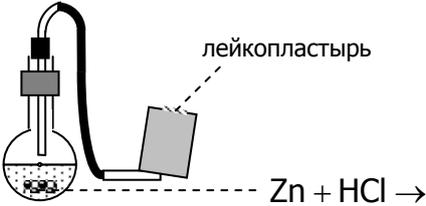
### Опыт 2. Восстановление оксида меди

А. Получение водорода	 <p style="text-align: center;"> <math>Zn + H_2SO_4 \rightarrow</math>  <math>E^0(H^+ / H_2) = \quad ; \quad E^0(Zn^{2+} / Zn^0) =</math>  <math>\Delta E^0 =</math> </p>	
Б. Проверка водорода на чистоту	 <p style="text-align: right;">             1-я проба →              2-я проба →              3-я проба →         </p>	
В. Горение водорода	$H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{об.у.}} \quad \Delta H_r^0 =$ $H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{охлажд.}} \quad \Delta H_r^0 =$ $KI + \text{крахмал} + \dots \rightarrow$	
Г. Восстановление Cu(II)	$CuO + H_2 \rightarrow \quad \Delta G_r^0 =$	

Выводы:

### Опыт 3. Сравнение активности молекулярного и атомарного водорода

А. Получение водорода	 <p style="text-align: center;"> <math>Al + NaOH \rightarrow</math>              В щелочной среде:  <math>E^0(H_2O / H_2) =</math>  <math>E^0([Al(OH)_6]^{3-} / Al^0) = \quad ; \Delta E^0 =</math> </p>	
Б. Восстановление перманганата калия	 <p style="text-align: center;"> <math>H_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow</math>  <math>E^0(H^+ / H_2) =</math>  <math>E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = \quad ; \Delta E^0 :</math>  <math>Zn + H^+ \rightarrow "H" + \dots,</math>  <math>"H" + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow</math>  <math>E^0(H^+ / "H") = \quad ; \Delta E^0 =</math> </p>	
В. Определение измене-	1 мл исходного раствора + 20 мл воды →	pH =

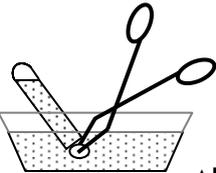
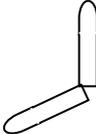
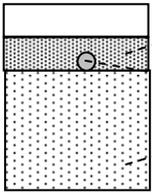
ния щелочности раствора	1 мл раствора после реакции с алюминием + 20 мл воды→  Расчет $\Delta[\text{OH}^-]$ : .....	pH=
Выводы:		
<b>Опыт 4. Получение и взрыв «гремучей смеси»</b>		
А. Получение водорода из кислоты		
Б. Образование и взрыв «гремучей смеси»		
Вывод:		

Приложение 2

## Образец оформления отчета

### Лабораторная работа «ВОДОРОД»

Название опыта	Схемы установок и уравнения реакций	Наблюдения и выводы
<b>Опыт 1. Получение водорода из воды</b>		
А. С помощью цинка	$\text{Zn(очищ.)} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $E^0(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = -0,41 \text{ В}$ $E^0(\text{Zn(OH)}_2 / \text{Zn}^0) = -1,24 \text{ В}$ $\Delta E^0 = -0,41 - (-1,24) = 0,83 \text{ В} > 0$ $\text{Zn(OH)}_{2\text{aq}} + \text{фенолфталеин}$	<p>Появляются пузырьки газа на поверхности цинка.</p> <p>Чуть розовая окраска раствора, т.к. <math>\text{Zn(OH)}_2</math> малорастворим (<math>\text{ПР} = 10^{-17}</math>).</p>

<p>Б. С помощью кальция</p>	 $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2^{\uparrow} + \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$ $E^0(\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Ca}^0) = -3,03 \text{ В}$ $\Delta E^0 = -0,41 - (-3,03) = 2,62 \text{ В} > 0$ <p>Вода в кристаллизаторе после реакции + фенолфталеин</p> $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CaOH}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-, K_d = 10^{-2}$ <p>Переливание водорода</p>  <p>При поднесении к огню</p>  <p>нижней пробирки → верхней пробирки →</p> <p>Реакция:</p> $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}, \Delta H^0 = -242 \text{ кДж / моль}$	<p>Газ вытесняет воду из пробирки. Раствор слабо мутнеет. В марле белый остаток.</p> <p>Малиновая окраска раствора, т.к. <math>s(\text{Ca}(\text{OH})_2)</math> достаточно высока (0,16% (мас.) при 20<sup>0</sup>С).</p> <p>Водород частично перелит, т.к. он обнаружен в обеих пробирках (см. ниже)</p> <p>хлопок хлопок</p>
<p>В. С помощью натрия</p>	 <p>бензин</p> $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{с фенолфт.}) = \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$ $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^-$ $E^0(\text{Na}^+ / \text{Na}^0) = -2,71 \text{ В}$ $\Delta E^0 = -0,41 - (-2,71) = 2,30 > 0$	<p>Кусочек натрия прыгает в слое бензина (из-за пузырьков <math>\text{H}_2</math>). Слой воды интенсивно малиновый; со временем окраска ослабевает, т.к. в <b>сильнощелочной</b> среде фенолфталеин бесцветен</p>
<p><b>Вывод.</b> Интенсивность протекания процессов определяет не термодинамический фактор (<math>\Delta E^0 &gt; 0</math>), а кинетический (в частности, пассивация М продуктом реакции – гидроксидом): чем более растворим гидроксид металла, тем энергичнее взаимодействует металл с водой.</p>		

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Николаева Р.Б. Синтез неорганических веществ: методические указания. – Красноярск: КрасГУ, 1996.
2. Практикум по неорганической химии /под ред. В.И. Спицына. - М: Издательство МГУ, 1984.
3. Сборник методических указаний по синтезу неорганических веществ. - Красноярск: КрасГУ, 1999.
4. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. - М.: Просвещение, 1971.
5. Руководство по неорганической химии /под ред. Г.Б. Брауэра. - М.: Мир, 1985.
6. Неорганический синтез / под ред Д.И. Рябчикова; пер. с англ. - М.: Иностранная литература, 1952.
7. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. - М.: Химия, 1974.
8. Лескова В.Е. Практикум по неорганическому синтезу. - М.: Высшая школа, 1977.
9. Якимов М. А. Основы неорганического синтеза. - Л.: Издательство ЛГУ, 1978.
10. Неорганические синтезы: сборник. - М.: Химия, 1991.
11. Сандахметов К.А., Вулих А.И. Методы получения химических реактивов и препаратов. - М.: ИРЕА, 1972.
12. Синтезы неорганических веществ / под ред. У. Джолли; пер. с англ. под ред В. И. Тананаева. - М.: Мир, 1970.
13. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. - М., Л.: Химия, 1973.
14. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 2009.
15. Угай Я.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 2007.
16. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир. Т.1, 1972; Т.II, 1974.
17. Некрасов Б.В. Основы неорганической химии. - М.: Химия. Т.I, 1974, Т.II, 1974, Т.III, 1972.
18. Васильева З.Г., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. - М.: Химия, 1979.
19. Ахметов Н.С., Авизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. - М.: Высшая школа, 1979.
20. Хомченко Г.П. Практикум по общей и неорганической химии. - М.: Высшая школа, 1980.
21. Николаева Р.Б. Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть I. Теоретические основы химии. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
22. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. - Л.: Химия, 1977.
23. Николаева Р.Б., Казаченко А.С. Практикум по неорганической химии: учебное пособие. Часть 1 – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
24. Николаева Р.Б., Сайкова С.В. Неорганическая химия. Часть 2. Химия элементов и их соединений – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых сокращений и условных обозначений.....	3
План лабораторных занятий по неорганической химии .....	4
Порядок выполнения лабораторной работы и ее защиты.....	4
<b>ВОДОРОД.....</b>	<b>5</b>
Получение и свойства водорода.....	5
Техника безопасности при выполнении лабораторной работы «ВОДОРОД».....	7
Лабораторная работа «ВОДОРОД».....	7
Вопросы к семинару по теме «ВОДОРОД» .....	10
<b>ГАЛОГЕНЫ .....</b>	<b>10</b>
Получение и свойства простых веществ галогенов.....	10
Применение сложных соединений галогенов.....	12
Техника безопасности при работе с галогенами.....	13
Лабораторная работа «ГАЛОГЕНЫ».....	14
Вопросы к семинару по теме «ГАЛОГЕНЫ» .....	17
<b>ХАЛЬКОГЕНЫ.....</b>	<b>19</b>
Получение простых веществ.....	19
Модификации серы.....	19
Сложные соединения серы .....	20
Техника безопасности при работе с соединениями халькогенов.....	21
Лабораторная работа «КИСЛОРОД» .....	22
Вопросы к семинару по теме «КИСЛОРОД».....	25
Лабораторная работа «СЕРА» .....	26
Вопросы к семинару по теме «СЕРА» .....	29
<b>ПОДГРУППА АЗОТА.....</b>	<b>31</b>
Получение простых веществ.....	31
Сложные соединения азота.....	31
Техника безопасности при работе с соединениями азота .....	33
Лабораторная работа «АЗОТ» .....	34
Вопросы к семинару по теме «АЗОТ».....	37
Фосфор и его аналоги .....	39
Техника безопасности при работе с соединениями аналогов азота .....	40
Лабораторная работа «ФОСФОР И ЕГО АНАЛОГИ» .....	41
Вопросы к семинару по теме «ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ» .....	43
<b>ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ I .....</b>	<b>44</b>
<b>ПОДГРУППА УГЛЕРОДА .....</b>	<b>46</b>
Получение простых веществ.....	46
Перкарбиды .....	47
Кислородосодержащие соединения. Фторсиликаты.....	48
Уголь и силикагель как сорбенты .....	49
Техника безопасности при работе с соединениями углерода и кремния .....	50
Лабораторная работа «УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ».....	51
Вопросы к семинару по теме «УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ» .....	53
Физические свойства простых веществ подгруппы германия .....	56
Химические свойства .....	56
Свойства оксидов и гидроксидов.....	57
Синтез оксидов свинца .....	58
Особенности солей свинца(II).....	58
Техника безопасности при работе с соединениями свинца.....	58
Лабораторная работа «ОЛОВО И СВИНЕЦ».....	58

ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ ПО ТЕМЕ «ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ» .....	60
<b>ЭЛЕМЕНТЫ IIIА ПОДГРУППЫ .....</b>	<b>62</b>
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ .....	62
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ .....	63
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ .....	64
О ТОКСИЧНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ В И АL .....	65
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «БОР И АЛЮМИНИЙ» .....	65
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ ПО ТЕМЕ «БОР И АЛЮМИНИЙ» .....	68
<b>ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ II .....</b>	<b>69</b>
<b>d-ЭЛЕМЕНТЫ .....</b>	<b>70</b>
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ .....	70
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ D-ЭЛЕМЕНТОВ .....	73
РЕДОКС-СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ D-ЭЛЕМЕНТОВ .....	75
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....	76
ЖЕЛТАЯ И КРАСНАЯ КРОВЯНЫЕ СОЛИ .....	77
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «D-ЭЛЕМЕНТЫ» (ЧАСТЬ I) .....	78
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ ПО ТЕМЕ «D-ЭЛЕМЕНТЫ» (ЧАСТЬ 1) .....	80
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «D-ЭЛЕМЕНТЫ» (ЧАСТЬ 2) .....	82
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ ПО ТЕМЕ «D-ЭЛЕМЕНТЫ» (ЧАСТЬ 2) .....	83
<b>КУРСОВАЯ РАБОТА «НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ» .....</b>	<b>85</b>
<b>ВОПРОСЫ К СОБЕСЕДОВАНИЮ ПО ТЕМЕ «d- ЭЛЕМЕНТЫ» .....</b>	<b>87</b>
<b>Образец заготовки отчета .....</b>	<b>88</b>
<b>Образец оформления отчета .....</b>	<b>90</b>
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ВОДОРОД» .....	90
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>	<b>92</b>
<b>ОГЛАВЛЕНИЕ .....</b>	<b>93</b>

Учебное издание

Раиса Борисовна Николаева  
Алла Семеновна Казаченко  
Светлана Васильевна Сайкова

Практикум по неорганической химии, в двух частях. Часть 2.

Лицензия ЛР № 020372 от 29.01.92

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка

Подписано в печать

Формат

Бумага тип Печать офсетная

Усл.печ.л. Уч.-изд.л.

Тираж экз. Заказ Цена договорная

Редакционно-издательский центр  
Сибирского федерального университета  
660041, Красноярск, пр. Свободный 79