

Билеты по химии

(1 модуль)

1 курс ФХ НИУ ВШЭ

23 октября 2019

Содержание

1	Билет 1. Периодическая система элементов. Изменение электроотрицательности элементов в периодах и группах.	5
1.1	Кратко основное	5
1.2	Закономерности, связанные с металлическими и неметаллическими свойствами элементов	5
1.3	Закономерности, связанные с окислительно-восстановительными свойствами. Изменения электроотрицательности элементов	6
1.4	Закономерности, связанные с размерами атомов	6
1.5	Закономерности, связанные с валентностью элементов	6
2	Билет 2. Гидриды	6
2.1	Простые гидриды(ковалентные)	6
2.2	Ионные гидриды(солеобразные)	7
2.3	Металлоподобные гидриды	7
2.4	Комплексные гидриды	8
3	Билет 3. Кристаллизационная вода, аквакомплексы и твердые гидраты. Водородная связь	8
3.1	Кристаллизационная вода	8
3.2	Аквакомплексы	9
3.3	Твердые гидраты	9

3.4	Водородная связь	10
3.5	Водные кластеры	10
4	Билет 4. Галогеноводороды, строение молекул, физические свойства, химические свойства, получение, соли галогеноводородных кислот	10
4.1	Галогеноводороды	10
4.2	Получение	11
4.3	Кислоты	11
4.4	Галогениды	12
5	Билет 5. Кислородные соединения галогенов	13
5.1	Оксиды	13
5.2	Оксокислоты	13
	5.2.1 HXO и соли	13
	5.2.2 HXO_2 и соли	14
	5.2.3 HXO_3 и соли	14
5.3	HXO_4 и соли	14
	5.3.1 Redox-свойства	14
6	Билет 6. Межгалогенные соединения, строение, получение, химические свойства-гидролиз, кислотнo-основные свойства.	14
	6.0.1 Метод Гиллеспи	15
7	Билет 7. Аллотропные модификации кислорода, серы, углерода, олова и фосфора	16

7.1	Кислород	16
7.2	Сера	16
7.3	Углерод	16
7.4	Фосфор	16
7.4.1	Белый фосфор	16
7.4.2	Красный фосфор	16
7.4.3	Черный фосфор	17
7.5	Олово	17
8	Билет 8. Пероксид водорода	17
8.1	Получение	17
8.2	Кислота	17
9	Билет 9. Кислородные соединения халькогенов	18
9.1	Оксиды	18
9.2	Кислоты	19
10	Билет 10. S-S	20
10.1	Тиосерная кислота	20
10.1.1	Физические св-ва	20
10.1.2	Химические св-ва	21
10.2	Дитионистая кислота или гидросернистая H ₂ S ₂ O ₄	21
10.2.1	Химические св-ва.	21
10.3	Дитионовая кислота	21
10.3.1	Физические св-ва	21
10.3.2	Получение	22
10.3.3	Химические св-ва	22

10.3.4 Тетратионовая кислота	22
--	----

11 Билет 11. Кислородные кислоты серы и их соли 22

11.1 Сернистая кислота	22
11.1.1 Свойства	23
11.1.2 Получение	23
11.2 Серная кислота	23
11.2.1 Получение серной кислоты	23
11.2.2 Свойства серной кислоты	24
11.3 Многообразие оксокислот серы(VI) . . .	24
11.3.1 Тиосерная кислота и тиосульфаты	24
11.4 Политионовые кислоты и их соли	25
11.5 Пероксиды и галогенсульфоновые кислоты	26

12 Билет 13. Оксиды азота, строение молекул, физические свойства, химические свойства и получение 26

12.1 Оксид азота(I) N_2O	27
12.2 Оксид азота(II) NO	27
12.3 Оксид азота(III) N_2O_3	28
12.3.1 Оксиды азота(IV) NO_2 и N_2O_4 .	28
12.4 Оксид азота(V) N_2O_5	29

13 Билет 14. Кислородные кислоты азота и их соли, строение молекул, физические и химические свойства, получение. 29

13.1	Азотноватистая кислота и гипонитриты $H_2N_2O_2$	29
13.2	Азотистая кислота и нитриты HNO_2 . .	29
13.2.1	Получение	30
13.2.2	RedOx свойства HNO_2	30
13.3	Азотная кислота и нитраты HNO_3 . . .	30
13.3.1	Нитраты	30
14	Билет 15. Кислородные кислоты фосфора и их соли, строение молекул, физические свойства, химические свойства, получение	31
14.1	Кислоты	31
14.1.1	H_3PO_2 (фосфорноватистая/гипофосфорная)	
14.1.2	H_3PO_3 (фосфористая)	32
14.1.3	$H_4P_2O_6$ (гипофосфорная/фосфорноватая)	
14.1.4	H_3PO_4 (Ортофосфорная)	32
14.1.5	Конденсированные полифосфорные кислоты	33
14.1.6	Циклические метафосфорные кислоты	34
14.2	Сопоставление свойств различных фосфорных кислот.	34
15	Билет 16 Кислородные и галогенидные соединения Sb и Bi	34
16	Билет 17. Кислородные соединения элементов 14 группы и их соли, строение, свой-	

ства,получение	34
16.1 Кислородные соединения углерода . . .	35
16.2 Кислородные соединения кремния . . .	35
16.3 Соединения Me 14 группы в степени окис- ления (+4)	36
16.4 Соединения Me 14 группы в степени окис- ления (+2)	36
17 Билет 18.Соединения элементов 14 груп- пы с водородом, галогенами и серой. Со- единения углерода с азотом	36
17.1 С водородом	36
17.2 Галогениды	36
17.3 Сульфиды	37
17.3.1 Соединения углерода с азотом . .	37
18 Билет 19. Ортоборная кислота H_3BO_3 (или $B(OH)_3$)	38
19 Билет 20. Фториды ксенона, кислородные соединения ксенона. Получение и свой- ства	39
20 Билет 21.Соединения щелочных и щелоч- ноземельных элементов с кислородом, азо- том. Получение, химические свойства.	40
20.1 Щелочные металлы с кислородом	40
20.2 Химические свойства щелочных металлов	41
20.3 Окислительные свойства пероксидов . .	41

20.4	Щелочноземельные металлы с кислородом	41
20.5	Химические свойства ЩЗМ	41
21	Билет 22. Растворы щелочных и щелочноземельных элементов в аммиаке и других растворителях	42
21.1	КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 1-й ГРУППЫ	43
21.2	Криптаты. Алкалиды и электриды . . .	43
21.3	КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 2-й ГРУППЫ	43
21.4	Металлоорганические соединения (МОС)	44
22	Билет 23.	44
23	Билет 24. Примеры и причины сходства свойств соединений бериллия и алюминия, лития и магния	45
23.1	Li и Mg	45
23.2	Be и Al	46
24	Билет 25. Оксиды и гидроксиды алюминия. Алюминаты. Гидриды алюминия	46
24.1	Оксиды	46
24.2	Гидроксиды	46
24.3	Алюминаты	46
24.4	Гидриды алюминия	47
25	Билет 26. Лантаниды и актиниды. Характерные координационные числа и степени	

окисления в соединениях	47
25.1 Комплексы	47
25.2 Соединения лантанидов	47
26 Билет 27. Процессы полимеризации гидроксосоединений титана (оляция и оксоляция). Галогениды и оксогалогениды титана и циркония. Комплексные соединения титана.	48
27 Билет 28	49
27.1 Титан	49
27.2 Ниобий	50
27.3 Молибден	50
28 Билет 29. Степени окисления ванадия и их устойчивость в зависимости от pH	50
29 Билет 30. Изополисоединения ванадия. Зависимость состава ионов от pH среды	50
30 Билет 31. Изо- и гетерополисоединения элементов 6 группы	52
31 Билет 32. Соединения низших степеней окисления элементов 6 группы. Соединения хрома в нулевой и отрицательных степенях окисления, молибденовые сини и вольфрамовые бронзы	53

32 Билет 34. Элементы 8 группы в высших степенях окисления	55
33 Билет 35. Оксиды и гидроксиды железа.	56
33.1 Оксид железа (II)	56
33.2 Оксид железа (III)	57
33.2.1 Химические свойства	58
33.3 Оксид железа (II, III)	58
33.3.1 Способы получения	59
33.3.2 Химические свойства	59
33.4 Гидроксид железа (II)	60
33.4.1 Способы получения	60
33.4.2 Химические свойства	60
33.4.3 Химические свойства	61
34 Билет 36. Кислородные соединения железа, кобальта и никеля	61
34.1 Оксиды кобальта (II) CoO и никеля (II) NiO	61
34.1.1 Получение	62
34.1.2 Получение	62
34.2 Галогенидные соединения железа, кобальта и никеля.	62
34.2.1 Железо	62
34.2.2 Кобальт	63
34.2.3 Никель	63
34.3 Билет 37	64
35 Билет 38. Элементы 11 группы. Сравнение строения с свойств и свойств соедине-	

ний. Комплексные соединения	64
35.1 Распространенность и нахождение в при- роде	64
35.2 Сравнения строения и свойств соединений	64
35.3 Характерные степени окисления	65
35.4 Комплексные соединения	65
35.4.1 Комплексы $\Theta(I)$	65
35.4.2 Комплексы $E(II)$	66
35.4.3 Комплексы $E(III)$	66
36 Билет 39.Соединения элементов 11 груп- пы с высокими степенями окисления	67
37 Билет 40. Комплексные соединения эле- ментов 12 группы. Поликатионы ртути. Азотсодержащие соединения ртути.	68
37.1 Поликатионы ртути	68
37.2 Соединения со связью $Hg - N$	69
 1 Билет 1. Периодическая система элементов. Изменение электроот- рицательности элементов в пери- одах и группах.	

1.1 Кратко основное

Периодическая система элементов и периодический закон был впервые сформулирован в 1869 Д.И.Менделеевым

Формулировка Д.И. Менделеева: *«Свойства элементов и простых тел, ими образуемых, находятся в периодической зависимости от их атомного веса».*

Развитие физики в начале XX в. привело к открытию сложного строения атома. Для дальнейшего понимания Периодической системы элементов важнейшую роль сыграло открытие английского физика Г. Мозли. Он, исследуя частоты рентгеновского излучения, испускаемого элементами при их бомбардировке электронным пучком, установил, что порядковый номер элемента Периодической таблице соответствует заряду ядра атома. Оказалось, что основным свойством атома любого из химических элементов является заряд ядра.

Современная формулировка: *«Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находится в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов».*

Причина периодичности свойств элементов основана на сходстве конфигураций внешних электронных орбиталей атомов в невозбужденном состоянии и определяется периодичностью повторения строения внешних электронных уровней. Периодическая система элементов является графическим выражением периодического закона.

Одним из важнейших свойств элементов, определяемых электронным строением атома является *электроотрицательность*. Электроотрицательность характеризует способность атомов притягивать к себе элек-

троны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле. Существуют общие тенденции изменения ЭО по Периодической таблице. Наиболее электроотрицательными являются элементы с валентными орбиталями, близким к завершению (галогены), а наиболее электроположительными - элементы с минимальным числом электронов на валентных орбитах (ЩМ). То есть при движении по периоду справа налево ЭО увеличивается, а сверху вниз по группе - уменьшается.

1.2 Закономерности, связанные с металлическими и неметаллическими свойствами элементов

При перемещении вдоль периода СПРАВА НАЛЕВО металлические свойства элементов УСИЛИВАЮТСЯ. В обратном направлении возрастают неметаллические. Это объясняется тем, что правее находятся элементы, электронные оболочки которых ближе к октету.

Слева направо в периоде также увеличивается и заряд ядра. Следовательно, увеличивается притяжение к ядру валентных электронов и затрудняется их отдача.

Все s-элементы являются металлами; p-элементы могут быть как металлами, так и неметаллами, в зависимости от того - в левой или правой части таблицы они находятся. У d- и f-элементов, как мы знаем, есть «резервные»; электроны из «предпоследних»; оболочек, которые усложняют простую картину, характер-

ную для s- и p-элементов. В целом d- и f-элементы гораздо охотнее проявляют металлические свойства. Подавляющее число элементов является металлами и только 22 элемента относят к неметаллам: это H, B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, а также все галогены и инертные газы. Что такое полуметаллы? Если выбрать из Периодической таблицы p-элементы и записать их в отдельный «блок»; (это сделано в «длинной» форме таблицы), то обнаружится закономерность: левая нижняя часть блока содержит типичные металлы, правая верхняя - типичные неметаллы. Элементы, занимающие места на границе между металлами и неметаллами, иногда называют полуметаллами.

Полуметаллы имеют ковалентную кристаллическую решетку при наличии металлической проводимости (электропроводности). Валентных электронов у них либо недостаточно для образования полноценной «октетной»; ковалентной связи (как в боре), либо они не удерживаются достаточно прочно (как в теллуре или полонии) из-за больших размеров атома. Поэтому связь в ковалентных кристаллах этих элементов имеет частично металлический характер.

При перемещении СВЕРХУ ВНИЗ вдоль групп УСИЛИВАЮТСЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ свойства элементов. Это связано с тем, что ниже в группах расположены элементы, имеющие уже довольно много заполненных электронных оболочек. Их внешние оболочки находятся дальше от ядра. Они отделены от ядра более толстой «шубой»; из нижних электронных оболочек и

электроны внешних уровней удерживаются слабее.

1.3 Закономерности, связанные с окислительными и восстановительными свойствами. Изменения электроотрицательности элементов

Электроотрицательность (χ) характеризует способность атомов притягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле. Существует много способов, позволяющих количественно оценить величину электроотрицательности. До сих пор в химической литературе чаще других используется шкала электроотрицательности Полинга, который впервые ввел это понятие в 1932 г. Шкала Полинга основана на анализе энергий связи гомо- и гетероядерных молекул. Р. С. Малликен предложил определять электроотрицательность как полусумму потенциала ионизации и сродства к электрону. Сейчас наиболее популярна шкала электроотрицательности Оллреда-Рохова, значения в которой рассчитаны подобно Полингу, но с учетом эффективных зарядов, что особенно важно для тяжелых элементов. Значения электроотрицательности, полученные разными способами, не совпадают даже при введении поправочных коэффициентов. Однако общие тенденции в изменении по Периодической таблице сохраняются.

СЛЕВА НАПРАВО УСИЛИВАЮТСЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ свойства, а при движении СВЕРХУ ВНИЗ

- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ свойства элементов. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ВОЗРАСТАЕТ тоже СЛЕВА НАПРАВО, достигая максимума у галогенов. Не последнюю роль в этом играет степень завершенности валентной оболочки, ее близость к октету. СВЕРХУ ВНИЗ по группам ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ УМЕНЬШАЕТСЯ. Это связано с возрастанием числа электронных оболочек, на последней из которых электроны притягиваются к ядру все слабее и слабее.

1.4 Закономерности, связанные с размерами атомов

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ при перемещении СЛЕВА НАПРАВО вдоль периода УМЕНЬШАЮТСЯ. Это объясняют тем, что электроны все сильнее притягиваются к ядру по мере возрастания заряда ядра СВЕРХУ ВНИЗ АТОМНЫЕ РАДИУСЫ элементов РАСТУТ, потому что заполнено больше электронных оболочек.

1.5 Закономерности, связанные с валентностью элементов

Элементы одной и той же группы (в длинной) имеют аналогичную конфигурацию внешних электронных оболочек и, следовательно, одинаковую валентность в соединениях с другими элементами. s-Элементы имеют валентности, совпадающие с номером их группы p-Элементы имеют наибольшую возможную для них

валентность, равную номеру группы в короткой форме Периодической таблицы. Кроме того, они могут иметь валентность, равную разности между числом 8 (октет) и номером их группы в короткой форме таблицы (этот номер совпадает с числом электронов на внешней оболочке). d-Элементы обычно обнаруживают несколько разных валентностей, которые нельзя точно предсказать по номеру группы.

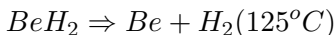
2 Билет 2. Гидриды

ГИДРИДЫ - соединения водорода с металлами или менее электроотрицательными, чем водород, неметаллами. Наиболее распространённые бинарные (простые), комплексные и гидриды интерметаллических соединений. Известны для всех элементов, кроме благородных газов, платиновых металлов (исключение - Pd), Ag, Au, Cd, Hg, In, Tl. В зависимости от природы связи элемента с водородом подразделяются на *ковалентные(простые)* , *ионные (солеобразные)* и *металлоподобные (металлические)*, однако эта классификация условна, т. к. между различными типами простых гидридов резких границ нет.

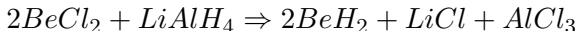
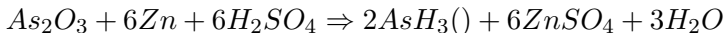
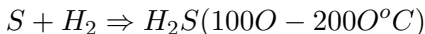
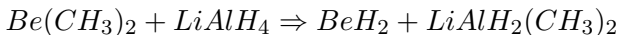
2.1 Простые гидриды(ковалентные)

Ковалентные гидриды образуются неметаллами 13, 14, 15,16 и 17 групп периодической системы, а также Al,

Be, Sn, Sb, As, Te, Ge. Могут быть газами или летучими жидкостями; электронодефицитные гидриды (напр., AlH_3 , BeH_2) образуют полимерные структуры и являются твёрдыми веществами. Ковалентные гидриды термически неустойчивы, обладают высокой реакционной способностью. Ковалентные гидриды - сильные восстановители. При 100-300 С (H_2S ок. 400 С) разлагаются практически необратимо до Э и H_2

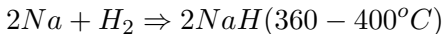


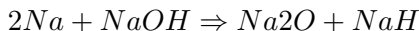
Получение:



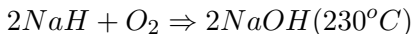
2.2 Ионные гидриды(солеобразные)

Ионные гидриды образуют щелочные и щёлочноземельные металлы (напр., NaH , CaH_2); представляют собой твёрдые вещества с кристаллической решёткой, содержащей катион металла и гидриданион H^- . Ионные гидриды получают взаимодействием расплавленных металлов с водородом.



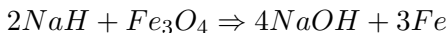


Термически неустойчивы,обладают высокой химической активностью, бурно реагируют с O₂ и влагой воздуха.

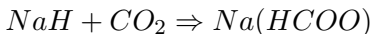


Взаимодействие с водой (напр., $NaH + H_2O \Rightarrow NaOH + H_2$) сопровождается выделением тепла. В эфире легко (особенно LiH и NaH) реагируют с галогенидами ($NaH + AlCl_3 \Rightarrow Na[AlH_4] + 3NaCl$) или гидридами В и Al, образуя соотв. борогидриды $M[BH_4]_n$ и алюмогидриды $M[AlH_4]_n$.

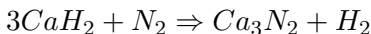
При 700-800С сильные восстановители, восстанавливают оксиды до металлов



С CO₂ дают соли муравьиной к-ты

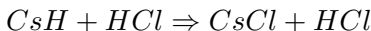


Взаимодействуют с N₂, напр.



,

Взаимодействуют с разб. HCl



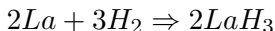
Применяют в качестве восстановителей (напр., для получения металлов из их оксидов или галогенидов, удаления окалины с поверхности изделий из стали или из тугоплавких металлов), в качестве источника водорода, как ракетное топливо.

2.3 Металлоподобные гидриды

К металлоподобным относят гидриды переходных металлов и РЗЭ. Для металлов III группы периодической системы (подгруппа *Sc* и лантаноиды) характерно образование двух типов гидридов - MeH_2 и MeH_3 . Металлы IV группы (подгруппа *Ti*) образуют гидриды MeH_2 , а металлы V группы (подгруппа ванадия) - MeH . Такие соединения имеют нестехиометрический состав и могут рассматриваться как фазы внедрения водорода в металл. Обладают высокими тепло- и электропроводностью. Их образованию всегда предшествует адсорбция H_2 на поверхности металла

Механизм образования металлоподобных гидридов включает адсорбцию молекулярного водорода на поверхности металла, диссоциацию H_2 на атомы и диффузию атомов H в кристаллическую решётку металла.

Могут быть получены взаимодействием металла с H_2 при обычной т-ре или при нагр.; напр., TiH_2 и LaH_3 синтезируют при $150 - 200^\circ C$.

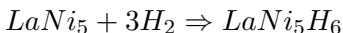


Металлоподобные гидриды - светло- и темно-серые

кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе при комнатной т-ре.

С O₂, водой и водяным паром реагируют медленно.

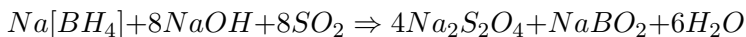
При взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями (напр., *TiFe*, *LaNi₅*) можно получить гидриды интерметаллидов (напр., *TiFeH₂*, *LaNi₅H₆*



Металлоподобные гидриды широко используют в качестве катализаторов процессов гидрирования – де-гидрирования (гл. обр. гидриды *Ni*, *Pd*, *Pt*).

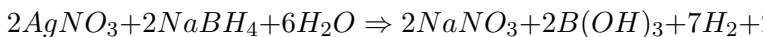
2.4 Комплексные гидриды

Комплексные гидриды образуют р-элементы, такие как, например, алюминий и бор. Среди них наибольшее значение имеют литийалюмогидрид *Li[AlH₄]* и натрийборгидрид *Na[BH₄]*. Оба соединения используются в лабораторной практике как сильные восстановители. Натрийборгидрид *Na[BH₄]* - это ионное соединение, плавящееся без разложения при 505°C . Его применяют в целлюлозно-бумажном производстве для отбеливания бумажной массы благодаря тому, что при взаимодействии с сернистым газом в щелочной среде образуется сильный отбеливающий агент - дитионит натрия *Na₂S₂O₄*:



Щелочные тетрагидробораты используются для нанесения металлических покрытий и создания контактов в электронных приборах.

В качестве мягкого восстанавливающего агента $\text{Na[BH}_4\text{]}$ используют для синтеза наночастиц благородных металлов:



3 Билет 3. Кристаллизационная вода, аквакомплексы и твердые гидраты. Водородная связь

3.1 Кристаллизационная вода

– это вода, входящая в структуру кристаллов некоторых веществ, называемых кристаллогидратами. Содержание кристаллизационной воды отвечает определённым химическим формулам, например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Присутствует в кристаллической решетке в виде молекул H_2O , занимающих определенные места, сохраняет свою форму.

Кристаллогидраты могут терять кристаллизационную воду при стоянии на воздухе-выветриваться, например $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Некоторые кристаллогидраты могут даже поглощать водяные пары из воздуха, например $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что использу-

ют для осушения газов. Прочность связи между основным веществом и водой может быть различной. Поэтому та температура, при которой теряется кристаллизационная вода, бывает неодинаковой. Кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ теряет воду при $140-150^\circ C$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ -при температуре около $270^\circ C$, а $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ -при температуре выше $300^\circ C$. Определение воды в кристаллогидратах основано на их способности полностью терять ее при определенной температуре.

Кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, она связана менее прочно, чем координированная, и легче отдается при нагревании.

Температура разложения минералов, содержащих кристаллизационную воду, ниже, чем минералов, принадлежащих к другим классам (в которых вода содержится в иной форме)

3.2 Аквакомплексы

- вид комплексных химических соединений, содержащих в качестве лигандов одну или несколько молекул воды.

Молекула воды в аквакомплексе связана с центральным атомом металла через атом кислорода.

Аквакомплексы подчиняются обычной классификации комплексных соединений:

- катионного типа (например, гексааквакобальта (II) хлорид - $[Co(H_2O)_6]Cl_2$)

- анионного типа (тетрагидроксодиаквахромат(III) калия - $K[Cr(H_2O)_2(OH)_4]$)
- неэлектролиты (диакватетрахлорплатина $[PtCl_4(H_2O)_2]$)

Аквакомплексы во многих случаях легко образуются в водных растворах из других комплексных соединений по нескольким механизмам:

- в результате внутрисферного замещения, в случае, если лиганды исходного комплекса менее сильны, чем молекулы воды (см. ряд силы лигандов)
- гидратации катионов
- присоединения молекул H_2O . В этом случае координационное число центрального атома может повыситься - к примеру, в результате присоединения к анионам $[AlCl_4]^-$ или $[PtCl_4]^-$ двух молекул воды.

Практически все растворенные в воде соли, дающие при диссоциации многозарядные катионы d-металлов существуют в растворе в виде аквакомплексов различной устойчивости. В неустойчивых (лабильных) аквакомплексах молекулы воды (аквагруппы) вступают в реакции обмена с высокой скоростью.

К аквакомплексам относятся кристаллогидраты, например, $[Al(H_2O)_6]Cl_3 \cdot 6H_2O$ (иначе - $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (иначе - $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

Цвет водного раствора кристаллогидрата обусловлен аквакомплексом. Водные растворы солей Cu^{2+} узнаваемы по характерному голубому цвету. Однако безводный сульфат меди $CuSO_4$ имеет белый цвет.

При растворении сульфата в воде раствор становится голубым из-за образования аквакомплекса $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. При выпаривании воды из этого раствора выпадают синие кристаллы медного купороса $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, которые обычно описывают формулой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Если медный купорос нагревать, вода из него уйдет, аквакомплекс разрушится и снова образуется безводный сульфат меди, имеющий белую окраску.

Аквакомплексы многих d-металлов окрашены: аквакомплексы меди - в синий цвет, никеля - в зелёный, кобальта - в розовый. Встречаются и бесцветные комплексы, например, аквакомплексы цинка.

Более или менее устойчивы катионные аквакомплексы $[M(H_2O)_n]^m$, анионные аквакомплексы неустойчивы. Все кристаллогидраты относятся к соединениям, содержащим аквакомплексы, например:

- $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ на самом деле $[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$;
- $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ на самом деле $[Be(H_2O)_4]SO_4$;
- $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на самом деле $[Zn(H_2O)_6](BrO_3)_2$
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на самом деле $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

В кристаллическом состоянии некоторые из аквакомплексов удерживают и кристаллизационную воду. Кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, она связана менее прочно, чем координированная, и легче отдается при нагревании.

3.3 Твердые гидраты

Гидратами называют химические соединения, в состав которых входит вода. Так, например, существует класс неорганических соединений, называемых «твердыми гидратами». Они представляют содой твердые вещества с ионным типом связей, в которых ионы окружены молекулами воды и образуют твердое кристаллическое тело.

Гидраты – это твердые кристаллические соединения, образованные водой и микромолекулами. Они входят в более крупный класс химических соединений, известных под названием «клатратов» или «соединений включения». Клатратами называют соединения, в которых молекулы одного вещества заключены внутри структур, образованных молекулами другого вещества.

Способность воды образовывать гидраты объясняется наличием в ней водородных связей.

Водородная связь заставляет молекулы воды выстраиваться в геометрически правильные структуры. В присутствии молекул некоторых веществ эта упорядоченная структура стабилизируется и образуется

смесь, выделяемая в виде твердого осадка. Молекулы воды в таких соединениях называются «хозяевами», а молекулы других веществ, стабилизирующие кристаллическую решетку, – «гостями». Молекулы-гости называются «гидратообразующие вещества» или «гидратообразователи». Кристаллические решетки гидратов имеют сложное, трехмерное строение, где молекулы воды образуют каркас, в полостях которого находятся заключенные молекулы гости.

Считается, что стабилизация кристаллической решетки в присутствии молекул – гостей обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами, которые возникают из-за межмолекулярного притяжения, не связанного с электростатическим притяжением. Еще одна интересная особенность газовых гидратов заключается в отсутствии связей между молекулами-гостями и хозяевами. Молекулы гости могут свободно вращаться внутри решеток, образованных молекулами-хозяевами.

Полости, комбинируясь между собой, образуют сплошную структуру различных типов. По принятой классификации они называются КС, ТС, ГС - соответственно кубическая, тетрагональная и гексагональная структура.

3.4 Водородная связь

- форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода Н, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. В качестве элект-

троотрицательных атомов могут выступать N , O или F . Водородные связи могут быть межмолекулярными или внутримолекулярными.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (не превышает 40 кДж/моль). Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, то есть их объединение в димеры или полимеры. Именно ассоциация молекул служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак.

3.5 Водные кластеры

Согласно современным представлениям, наличие водородных связей между молекулами воды приводит к возникновению так называемых водных кластеров или комплексов. Простейшим примером такого кластера может служить димер воды.

Водородные связи относительно слабы и неустойчивы: предполагается, что они могут легко возникать и исчезать в результате тепловых флуктуаций. Это, в частности, приводит к тому, что вода должна рассматриваться не как «простая», а как «связанная жидкость»: вода представляется как сеть молекул, соединённых водородными связями.

4 Билет 4. Галогеноводороды, строение молекул, физические свойства, химические свойства, получение, соли галогеноводородных кислот

4.1 Галогеноводороды

Соединения галогенов с водородом $HHal$ называются галогеноводородами. Это бесцветные газы, с резким запахом, хорошо растворимые в воде. С ростом массы и размеров молекул усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения. Для фтороводорода они имеют *аномально высокие значения* за счет образования водородных связей между молекулами HF . Для остальных галогеноводородов образование водородных связей не характерно из-за меньшей электроотрицательности атома галогена.

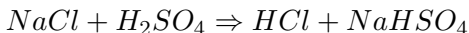
Галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде, что позволяет получать концентрированные растворы. При растворении в воде галогеноводороды диссоциируют по типу кислот: Связь в молекулах галогеноводородов ковалентная полярная, причем полярность связи уменьшается с ростом атомной массы галогена.

Прочность связи в ряду $HCl - HBr - HI$ значительно уменьшается, поскольку уменьшается степень перекрывания взаимодействующих электронных обла-

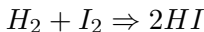
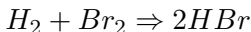
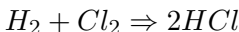
ков. Также уменьшается и их устойчивость к нагреванию.

4.2 Получение

- Вытеснение из солей сильными кислотами:



- Хлор, бром, иод непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя галогеноводороды:



Хлор реагирует с водородом бурно, со взрывом, но реакцию необходимо инициировать (путём нагревания или освещения), что связано с её цепным механизмом.

Взаимодействие водорода с бромом и иодом также включает цепные процессы, но реакция с бромом протекает медленно, а с иодом идёт лишь при нагревании и не доходит до конца, поскольку в системе устанавливается равновесие. Этой закономерности соответствует и изменение ΔH .

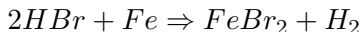
4.3 Кислоты

Водные растворы галогеноводородов являются сильными кислотами, кроме HF. Фтороводородная кислота относится к числу слабых, что объясняется большей прочностью связи H-F. Галогеноводороды хлора, брома, йода при обычных условиях - газы. В ряду $HF - HCl - HBr - HI$

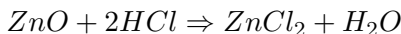
- температуры кипения увеличиваются (HF - исключение)
- прочность молекул уменьшается
- длина связи увеличивается
- энергия связи уменьшается

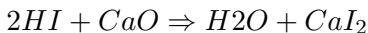
кислотные свойства водных растворов усиливаются. Водным растворам галогеноводородов присущи все свойства сильных кислот:

1. Взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода:

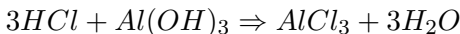
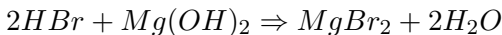


2. Взаимодействие с амфотерными и основными оксидами :

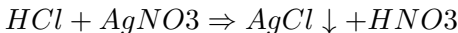




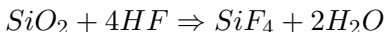
3. Взаимодействие с основаниями:



4. Взаимодействие с солями протекает как типичная реакция ионного обмена



В отличие от других кислот фтороводородная кислота разрушает стекло и силикаты:

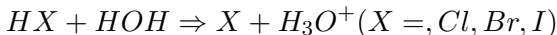
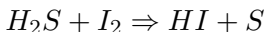
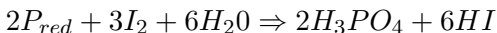


Именно по этой причине плавиковую кислоту перевозят в специальной пластиковой посуде, стеклянная попросту «расплавится». До сих пор активно используется ее тривиальное название - плавиковая кислота. В окислительно-восстановительных реакциях галогеноводородные кислоты (кроме HF) и их соли выступают в качестве восстановителей, причем восстановительная активность в ряду $Cl^- - Br^- - I^-$ повышается

При стоянии раствор HI вследствие постепенного окисления HI кислородом воздуха и выделения йода постепенно принимает бурую окраску. Аналогичный

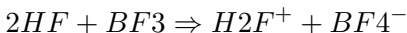
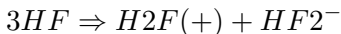
процесс протекает и в водном растворе HBr , но намного медленнее. Растворы галогенов - сильные кислоты, в которых ион H^+ выступает в качестве окислителя.

Так как ионы I^- (в меньшей степени Br^-) хорошие комплексообразователи, HI может реагировать даже с серебром. Образуют азеотропные смеси с водой (не меняются при кипении) (азеотропная смесь - смесь двух или более жидкостей, состав которой неменяется при кипении, то есть смесь с равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз).



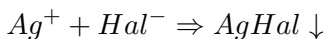
Особые свойства HF

1. Водородная связь
2. Гидрофториды HF_2^- – линейный анион
3. Жидкий HF – растворитель



4.4 Галогениды

Галогениды неметаллов, такие как $SiCl_4$ и SF_6 , являются типичными ковалентными соединениями и, как правило, состоят из молекул. Галогениды металлов являются типичными солями. Имеют ионный тип химической связи и ионную кристаллическую решетку. Все галогениды металлов, за исключением солей серебра и свинца, хорошо растворимы в воде. Малая растворимость галогенидов серебра позволяет использовать обменную реакцию:



как качественную для обнаружения ионов галогенов. Из нашего конспекта:

- Ионные галогениды (щелочн. и щелочнзем. металлы)
- Ковалентные (d-металлы в низших с.о. и p-металлы, имеющие низкую ЭО) $FeCl_2$, CrF_3 , $BiCl_3$, $CdBr_2$
- Молекулярные галогениды (ЭО p-металлы, d-металлы в высших с.о.) $SnCl_4$, $GaBr_3$, $NbCl_5$, WCl_6

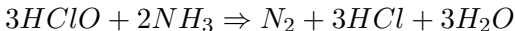
5 Билет 5. Кислородные соединения галогенов

5.1 Оксиды

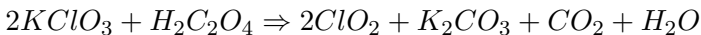
Оксиды Оксокислоты Соли оксокислот

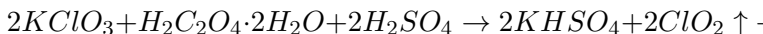
Со фтором образуется фторид кислорода, остальные галогены проявляют положительную с.о. В соединениях с кислородом. Дифторид кислорода можно получить при пропускании фтора через 2% раствор NaOH. Дифторид-сильный фторирующий агент, используется для фторирования NG, при пропускании электрического разряда через смесь фтора и кислорода образуется O_2F_2 со связью $O - O$ как в пероксидах. Cl_2O (закись хлора)- желто-коричневый газ с резким запахом. Получают при пропускании тока хлора через трубку со свежесажженным окислом ртути. Соединение очень неустойчивое и при температуре разлагается со взрывом.

Хорошо растворим в воде, образуя слабую кислоту $HClO$ (обратимая реакция), является сильным окислителем (с аммиаком реагирует до N_2)

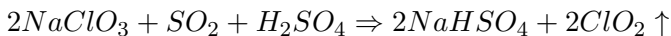


Диоксид хлора ClO_2 используется как отбеливатель или для очищения воды. Его получают разными способами. В лаборатории диоксид хлора получают по реакции хлората калия с щавелевой кислотой:

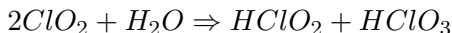




Промышленный метод получения ClO_2 основан на реакции восстановления хлората натрия диоксидом серы:



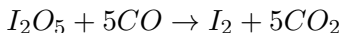
Диоксид взрывается от механического воздействия или от действия восстановителя. Молекула имеет угловое строение, в воде диспропорционирует:



Образующаяся хлористая кислота очень неустойчива и разлагается:



Оксид йода I_2O_5 -единственный устойчивый оксид йода. Его получают дегидратацией HIO_3 при $230^\circ C$. I_2O_5 используется как окислитель для определения CO



Cl_2O_7 получают дегидратацией концентрированной $HClO_4$ с помощью P_2O_5

Обработка брома в озоне приводит к образованию разных оксидов, которые при комнатной температуре разлагаются.

5.2 Оксокислоты

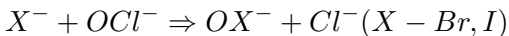
5.2.1 HXO и соли

- кислоты существуют только в растворах. Их получают взаимодействием галогена с суспензией оксида ртути:

По группе кислотные свойства кислот уменьшаются (йодоватистая к-та амфотерная).

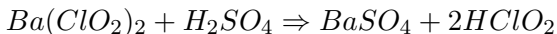
Гипохлориты и гипобромиты могут быть получены взаимодействием щелочей с галогенами. O^- ион неустойчив и диспропорционирует на $^-$ и $O3^-$ ионы. Растворы гипогалогенитов имеют щелочную реакцию, при реакции с раствором CO_2 образуются кислоты. Гипогалогенитные кислоты являются окислителями.

Растворы гипобромитов и гипойодитов могут быть получены из гипохлоритов



5.2.2 HXO_2 и соли

-известна только хлористая кислота. Получают:



Хлористая кислота-кислота средней силы. Хлориты используют для отбеливания и получают мягким восстановлением ClO_2 в щелочной среде.

5.2.3 HXO_3 и соли

- $HClO_3$, $HBrO_3$ в растворе, а HIO_3 существует как самостоятельное вещество. Получают действием серой кислоты на соли хлораты.

В водных растворах HXO_3 являются сильными кислотами, твердые галогенаты являются сильными окислителями. Галогенаты более устойчивы, чем кислоты.

$KClO_3$ в воде не происходит диспропорционирования даже при кипячении, твердое вещ-во диспропорционирует на $KClO_4$ и KCl при температуре меньше 500 градусов, а при температуре больше 500-разлагается на KCl и O_2 . Также проходит разложение бромата и йодата но при меньшей температуре. В водном растворе окислительная способность проявляется только при подкислении.

5.3 HXO_4 и соли

- хлорная кислота может выделяться в виде гидратов, а бромная кислота известна только в р-ре и неустойчива. Ортойодная кислота H_5IO_6 -бесцветное кристаллическое вещество. Хлорную кислоту получают действием HCl на перхлорат натрия. Растворы бромной кислоты получают подкисленным перброматов, которые получают электролизом раствором броматов. Ортойодную кислоту выделяют обменной реакцией.

Хлорная и бромная кислоты являются очень сильными кислотами-окислителями. Ортойодная кислота-

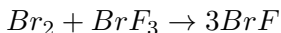
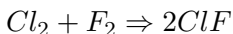
слабая трехосновная кислота.

5.3.1 Redox-свойства

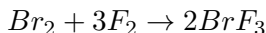
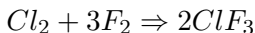
Все кислоты более сильные окислители, чем их соли. При $pH=0$ склонны к диспропорционированию. Самая устойчивая с.о. +5.

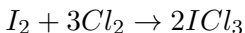
6 Билет 6. Межгалогенные соединения, строение, получение, химические свойства-гидролиз, кислотные основные свойства.

Галогены взаимодействуют друг с другом с образованием межгалогенных соединений. Их синтезируют, варьируя соотношения реагентов, температуру и давление. Вухатомные интергалогениды Двухатомные галогениды получают с помощью реакций прямого синтеза:



Четырёхатомные интергалогениды также могут быть получены прямым взаимодействием галогенов





В обычных условиях представляют собой вещества молекулярного строения. Строение описывается на основе метода Гиллеспи.

6.0.1 Метод Гиллеспи

Этот метод основан на том, что реальная геометрия молекулы определяется не только гибридизацией АО, но и числом двухэлектронных двухцентровых связей (связывающих электронных пар) и наличием неподелённых электронных пар (Е).

Процедура работы по методу Гиллеспи примерно следующая. Обозначим центральный атом буквой А, любой связанный с ним другой атом – буквой В, неподелённую электронную пару – буквой Е. Пусть общее число партнёров центрального атома по химической связи – n , а число неподелённых электронных пар у него – m . Тогда рассматриваемая молекула в своеобразном свёрнутом виде относительно центрального атома запишется AB_nE_m . Разумеется, в качестве центрального атома выбирается самый многовалентный атом. Сложные, громоздкие молекулы в рамках метода Гиллеспи рассматриваются по частям. В результате суммирования n и m по предложенному выше методу определяется исходная модель геометрии молекулы или иона, а затем после своеобразного отбрасывания неподелённых электронных пар – собственно геометрия частицы.

Основные положения метода Гиллеспи:

1. Каждая электронная пара, как образующая связь, так и неподеленная, занимает определённое место в пространстве (локализованная электронная пара).
 - (а) облако двойной связи занимает в пространстве бóльшее место, чем облако однократной связи;
 - (b) облако тройной связи занимает в пространстве бóльшее место, чем облако двойной связи и тем более, чем облако однократной связи;
 - (с) в случае полярной ковалентной связи электронное облако сконцентрировано в большей степени возле более электроотрицательного атома;
 - (d) облако неподелённой электронной пары занимает в пространстве бóльшее место, чем облако однократной связи
2. Облако двойной и тройной связи рассматривается как единое.
3. Разумеется, электронные пары (электронные облака) отталкиваются.
4. В зависимости от числа локализованных электронных пар (электронных облаков) они располагаются в пространстве следующим образом:

- 2 – линейная конфигурация,
- 3 – правильный треугольник,
- 4 – тетраэдр,
- 5 – правильная тригональная бипирамида,
- 6 – октаэдр,
- 7 – октаэдр с искажением или правильная пентагональная пирамида.

Все межгалогенные соединения разлагаются водой (только $BrCl \cdot 23H_2O$ образует гидрат). Образуются кислоты галогенов в тех же степенях окисления. При гидролизе фторидов образуются оксофториды. Гидролиз в щелочной среде приводит к образованию солей кислот.

Межгалогенные соединения являются сильными окислителями. Их используют для получения высших галогенидов переходных металлов.

Межгалогенные соединения могут выступать в роли кислот и снований Льюиса. Образуются анионы XU_4^- или катионы XU_2^+ . При растворении тетрахлорида йода в соляной кислоте образуется тетрахлорйодная кислота в виде кристаллов.

Ее соли более устойчивы, их можно получить реакцией йодата калия с соляной кислотой

7 Билет 7. Аллотропные модификации кислорода, серы, углерода, олова и фосфора

7.1 Кислород

имеет три аллотропные модификации- O_2 , O_3 озон и неустойчивый тетракислород O_4 . Озон- газ голубого цвета с сильным запахом. Получают действием тлеющего электрического разряда на кислород с выходом 10%. Окисляет почти все металлы (за исключением золота, платины и иридия) до их высших степеней окисления. Окисляет многие неметаллы. Продуктом реакции в основном является кислород. При реакции с щелочами могут образовываться озониды.

7.2 Сера

Существование аллотропных модификаций серы связано с её способностью образовывать устойчивые гомоцепи $\sim S \sim S \sim$. Устойчивость цепей объясняется тем, что связи $\sim S \sim S \sim$ оказываются прочнее, чем связь в молекуле S_2 *Прим. ред.: вероятно, все же S_8* . Гомоцепи серы имеют зигзагообразную форму, поскольку в их образовании принимают участие электроны взаимно перпендикулярных p-орбиталей. Существует три аллотропные модификации серы: ромбическая, моноклиновая и пластическая. Ромбическая и моноклиновая модификации построены из циклических молекул S_8 ,

размещенных по узлам ромбической и моноклинной решеток. При комнатной температуре устойчива ромбическая сера. При нагревании она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость, при дальнейшем нагревании жидкость загустевает, так как в ней образуются длинные полимерные цепочки. При медленном охлаждении расплава образуются темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы, а если вылить расплавленную серу в холодную воду, получится пластическая сера – резиноподобная структура, состоящая из полимерных цепочек. Пластическая и моноклинная сера неустойчивы и самопроизвольно превращаются в ромбическую.

7.3 Углерод

- вещество с самым большим числом аллотропических модификаций (более 9 обнаруженных на данный момент).

Аллотропные модификации углерода по своим свойствам наиболее радикально отличаются друг от друга, от мягкого к твёрдому, непрозрачного к прозрачному, абразивного к смазочному, недорогого к дорогому. Эти аллотропы включают аморфные аллотропы углерода (уголь, сажа), нанопена, кристаллические аллотропы - нанотрубка, алмаз, фуллерены, графит, лонсдейлит.

Алмаз относится к sp^3 форме. Прозрачный кристалл, является самым прочным веществом, нерастворим, горит в кислороде и фторе, образует карбиды

Графит - sp^2 форма. Представляет собой черные мягкие пластинки, нерастворим, горит в кислороде и фторе, термодинамически стабилен, интеркалируется.

Графен-это один слой графита. Графан-гидрированный графен.

Фуллерен-черные кристаллы, умеренно твердый, растворяется в органических веществах, со фтором образует фторфуллерен, образует фуллериды.

7.4 Фосфор

может существовать в виде большого числа аллотропных модификаций, в настоящее время их насчитывается 11, но все многообразие видов можно свести к трем: белый, красный и черный фосфор. Наиболее распространен белый, или желтый, фосфор.

7.4.1 Белый фосфор

имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы P_4 . Представляет собой белое воскообразное вещество, очень мягкий, летуч, самовозгорается при 25 градусах, растворим во многих растворителях, реагирует с KOH , легко окисляется, токсичен.

7.4.2 Красный фосфор

-красный, не летуч, возгорается при 260 градусах, окисляется сильными окислителями, мало токсичен.

7.4.3 Черный фосфор

-черные кристаллы, не летуч, не горит, растворитель не известен, окисляется сильными окислителями, не токсичен, термодинамически стабилен.

7.5 Олово

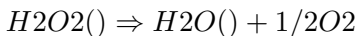
встречается в трех аллотропных модификациях белого (наиболее распространенного), серого с другой кристаллической структурой, механически непрочного, рассыпающегося в порошок, и ромбического - очень хрупкого. Практическое применение имеет только белое олово (β -модификация).

Выше $13,2^{\circ}C$ и ниже $161^{\circ}C$ оно устойчиво, но при более низкой температуре начинает постепенно переходить в серое олово (α -модификация). Оловянные изделия при этом разрушаются. Понижение температуры способствует превращению белого олова в серое.

Переход ускоряется, если на поверхность белого олова попадают крупинки серого. Можно предполагать, что такие крупинки играют роль центров кристаллизации, способствуя появлению серой модификации.

8 Билет 8. Пероксид водорода

H_2O_2 бледно - голубая жидкость. В отличие от воды H_2O — 2 быстро разлагается на свету при комнатной температуре, особенно в присутствии катализаторов (например, MnO_2):



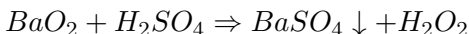
Растворы хранят в темном прохладном месте. Концентрированные растворы H_2O_2 взрывоопасны.

$$T_{melt} \Rightarrow -0,43^{\circ}C, T_{vap} = 150^{\circ}C$$

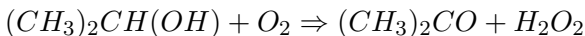
Молекула мономера H_2O_2 имеет плоское изогнутое строение. Между двумя гидроксильными группами осуществляется ковалентная связь. Угол связи $H - O - O$ равен 95° , а плоскости, в которых лежат $O - H$, находятся под углом 111.5° . Но этот угол зависит от различных условий (температуры, окружения, концентрации и пр.). Такое пространственное строение объясняется отталкиванием неподелённых электронных пар атомов кислорода.

Вследствие несимметричности молекула H_2O_2 сильно полярна. Поскольку атомы кислорода имеют неподелённые электронные пары, молекула H_2O_2 также способна образовывать донорно-акцепторные связи.

8.1 Получение



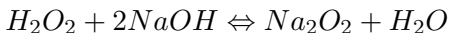
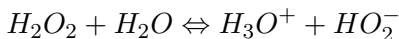
(0°) лаборатория



промышленность

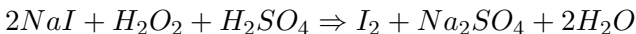
8.2 Кислота

Пероксид водорода в водных растворах проявляет свойства слабой кислоты



В связи с этим пероксиды металлов можно рассматривать как соли кислоты H_2O_2 . Однако кислотные свойства H_2O_2 выражены сильнее, чем у воды. Это указывает на ослабление ковалентной связи $O - H$ в пероксиде водорода в результате образования кислородом связи $O - O$ вместо второй связи с водородом в воде.

- Сильный окислитель в кислой среде



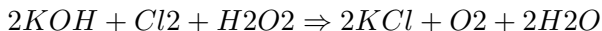
- Восстановитель в кислой среде



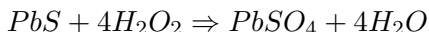
- Окислитель в щелочной среде



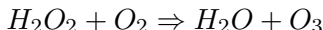
- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

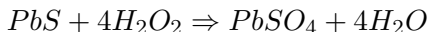


- В присутствии катализаторов разложения в среде кислорода может появляться озон:



Однако очень чистый пероксид водорода вполне устойчив.

- Окислительные св-ва сильнее проявляются в кислой среде, а восстановительные – в щелочной.
- Окислительные св-ва используют при реставрации картин. Свинцовые белила со временем чернеют из-за образования под действием H_2S сульфида свинца PbS . Действием пероксида водорода на сульфид переводят в белый $PbSO_4$:

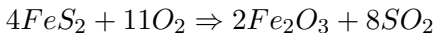


9 Билет 9. Кислородные соединения халькогенов

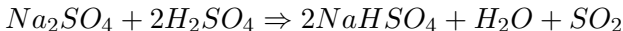
9.1 Оксиды

Среди оксидов халькогенов наибольшее значение имеют диоксиды XO_2 и триоксиды XO_3 .

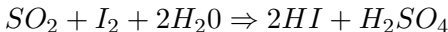
- SO_2 (бесцветный тяжелый токсичный газ с удушливым запахом) SO_2 синтезируют сжиганием серы на воздухе или окислением сульфидов:



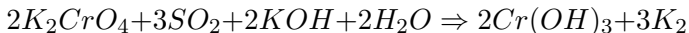
Или действием конц. H_2SO_4 на сульфиты металлов:



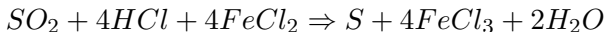
Восстановительные в H^+ :



Восстановительные в OH^- :

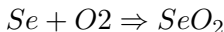


Слабый окислитель:

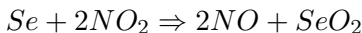


- SeO_2 диоксид селена H_2SeO_3 (твердое вещество)

Получение:



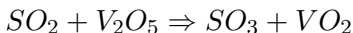
или



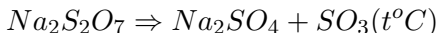
- TeO_2 диоксид теллура $TeO_2 \cdot H_2O$ (твердое вещество) Получение:



- SO_3 серный ангидрид H_2SO_4 (жидкость) Получение:



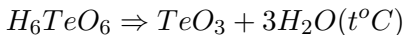
или



- SeO_3 селеновый ангидрид H_2SeO_4 (твердое вещество) Получение:

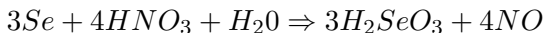


- TeO_3 теллуrowый ангидрид (твердое вещество) Получение:

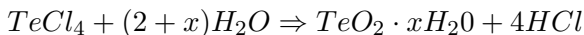


9.2 Кислоты

- Сернистая кислота H_2SO_3 в индивидуальном состоянии не выделена. Молекулы H_2SO_3 обнаружены масс-спектрометрически в газовой фазе.
- Селенистая кислота H_2SeO_3 - белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Ее получают окислением селена разбавленной HNO_3 :



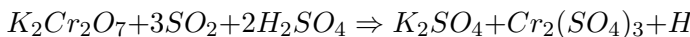
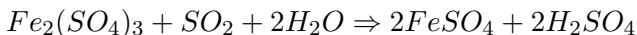
- Теллуристая кислота - это гидратированный диоксид $TeO_2 \cdot nH_2O$. Она образуется в виде белого осадка при гидролизе тетрагалогенидов:



Сила кислот уменьшается в ряду $H_2SO_3 \rightarrow H_2SeO_3 \rightarrow H_2TeO_3$.

- Многие сульфиты, за исключением солей щелочных металлов и аммония, плохо растворимы в воде.
- Сера в сульфит-ионе может как повышать, так и понижать степень окисления, т. е. выступать в качестве восстановителя или окислителя.

- Сернистая кислота и ее соли обладают ярко выраженными восстановительными свойствами, окисляясь при этом до сульфата или дитионата:



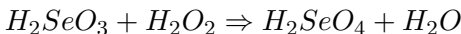
- Восстановительные свойства селенистой и теллуристой кислот выражены слабее, чем свойства сернистой кислоты.
- Окислительные свойства H_2TeO_3 выражены сильнее, чем сернистой кислоты. Соединения $Se(IV)$ проявляют более сильные окислительные свойства, чем соединения $S(IV)$ и $Te(IV)$. Например, селенистая кислота окисляет SO_2 до H_2SO_4 , восстанавливаясь до свободного красного селена:



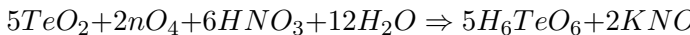
Аналогично протекает реакция SO_2 с H_2TeO_3 .

- Высшие оксокислоты халькогенов: серную H_2SO_4 , селеновую H_2SeO_4 и ортотеллурическую H_6TeO_6 - синтезируют окислением их диоксидов или соответствующих им кислот. Промышленное производство серной кислоты осуществляется контактным способом, в основе которого лежит окисление сернистого газа в серный ангидрид на ванадиевом катализаторе с последующим поглощением серного ангидрида концентрированной серной кислотой.

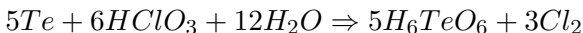
Селеновую кислоту получают окислением селенистой кислоты концентрированным раствором пероксида водорода:



Теллутовую кислоту синтезируют окислением диоксида:



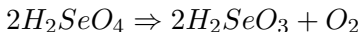
или простого вещества сильными окислителями:



а также по обменным реакциям:



- Безводная H_2SeO_4 - бесцветное неустойчивое кристаллическое вещество, построенное из слоев искаженных тетраэдров SeO_4 и плавящееся при 57° с разложением:



- H_2SO_4 и H_2SeO_4 - сильные двухосновные кислоты. Они близки по структуре и свойствам. Орто-теллуровая кислота H_6TeO_6 - бесцветное гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде.

Ее структура отличается от структуры H_2SO_4 и H_2SeO_4 и построена из правильных октаэдров TeO_6 , сохраняющихся и в растворах. Такое строение обуславливает отличие свойств H_6TeO_6 от свойств H_2SO_4 и H_2SeO_4 .

10 Билет 10. S-S

$H_2S_2O_3$	тиосерная	тиосульфат
$H_2S_2O_4$	дитионистая	дитионит
$H_2S_2O_6$	дитионовая	дитионат
$H_2S_3O_6$	трितिоновая	тритионат
$H_2S_4O_6$	тетратионовая	тетратионат
$H_2S_xO_6$	политионовые	политионаты ($x = 5...20$)

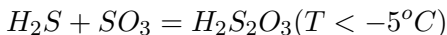
Тиокислоты - сернистые аналоги кислородных кислот, в молекулах которых кислород замещен на серу. Неорганические тиокислоты нестойки и в свободном состоянии их выделить обычно не удаётся; однако соли таких тиокислот (тиосоли), например $Na_2S_2O_3$, - достаточно устойчивы.

10.1 Тиосерная кислота

- неорганическое соединение, двухосновная сильная кислота с формулой H_2SO_3S . Бесцветная вязкая жидкость, реагирует с водой. Образует соли - неорганические тиосульфаты. Тиосерная кислота содержит два атома серы, один из которых имеет степень окисления +4, а второй - электронейтрален.

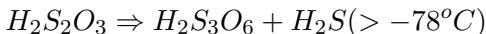
10.1.1 Физические св-ва

Тиосерная кислота образует бесцветную вязкую жидкость, не замерзающую даже при очень низкой температуре. Термически неустойчива - разлагается уже при комнатной температуре. Быстро, но не мгновенно, разлагается в водных растворах. В присутствии серной кислоты разлагается мгновенно. Получение.



10.1.2 Химические св-ва

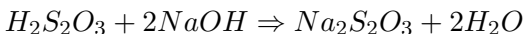
- Термически очень неустойчива



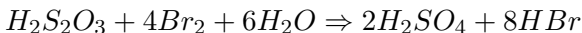
- В присутствии серной кислоты разлагается



- Реагирует со щелочам



- Реагирует с галогенами

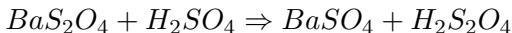


- Хороший лиганд

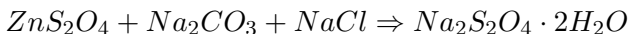
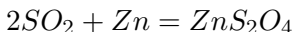


10.2 Дитионистая кислота или гидросернистая $H_2S_2O_4$

В индивидуальном состоянии не выделена, однако обменной реакцией соли бария с серной кислотой получают ее достаточно концентрированный раствор.



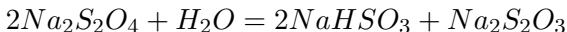
Чаще всего получают ее соли:



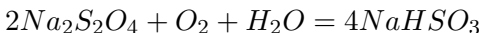
Кристаллогидрат обезвоживают нагреванием со спиртом. Безводный дитионит натрия сравнительно устойчив, его используют как сильный восстановитель при крашении тканей (он окисляется до Na_2SO_3)

10.2.1 Химические св-ва.

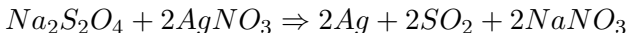
- Разлагается горячей водой



- Окисляется кислородом воздуха $2Na_2S_2O_4 + O_2 \Rightarrow 2Na_2S_2O_5$



- Восстанавливает малоактивные металлы



10.3 Дитионовая кислота

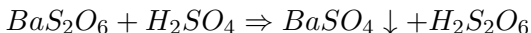
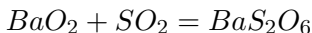
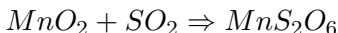
Дитионовая кислота - неорганическое соединение, сильная двухосновная кислота, существует только в разбавленном растворе, образует соли.

10.3.1 Физические св-ва

Дитионовая кислота существует только в разбавленном растворе, при концентрировании или нагревании разлагается.

10.3.2 Получение

Обменная реакция дитионата бария и серной кислоты.



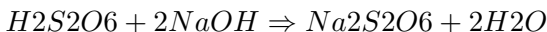
нет red/ox свойств

10.3.3 Химические св-ва

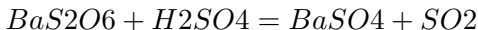
- Разлагается при нагревании



- Образует соли



- Химические св-ва солей.



(кипячение)



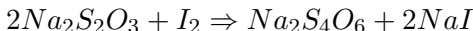
(140°C)



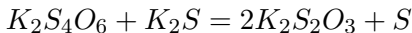
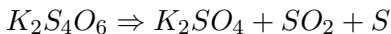
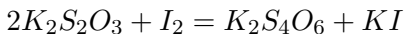
10.3.4 Тетратионовая кислота

Тетратионовая кислота - неорганическое соединение с химической формулой $H_2S_4O_6$. Существует только в растворе.

Получение.



Химические св-ва солей и их получение.



11 Билет 11. Кислородные кислоты серы и их соли

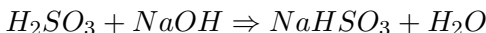
11.1 Сернистая кислота

H_2SO_3 , S^{+4} Сернистая кислота - кислота средней силы, отвечает степени окисления серы +4, непрочное соединение, существует только в водных растворах (в свободном состоянии не выделена), окисляется кислородом воздуха, превращаясь в серную кислоту H_2SO_4 , хороший восстановитель.

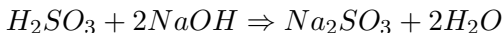
11.1.1 Свойства

Как двухосновная кислота, образует два ряда солей:

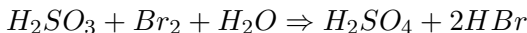
- гидросульфиты ($NaHSO_3$, в недостатке щелочи)



- сульфиты (Na_2SO_3 –при избытке щёлочи)



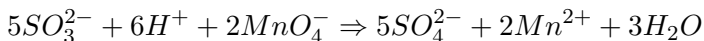
Как и сернистый газ, сернистая кислота и её соли являются сильными восстановителями:



При взаимодействии с ещё более сильными восстановителями может играть роль окислителя: $H_2SO_3 + 2H_2S \Rightarrow 3S + 3H_2O$

Качественная реакция на сульфит-ионы – выделение газа с резким запахом (SO_2) при взаимодействии с кислотами: $SO_3^{2-} + 2H^+ \Rightarrow SO_2 \uparrow + H_2O$

Кроме того, раствор сульфит-ионов обесцвечивает раствор перманганат калия:



Однако эта реакция реже применяется для качественного обнаружения сульфит-ионов. Сернистую кислоту и её соли применяют как восстановители, для беления шерсти, шелка и других материалов, которые не выдерживают отбеливания с помощью сильных окислителей (хлора). Сернистую кислоту применяют при консервировании плодов и овощей. Гидросульфит кальция (сульфитный щелок, $Ca(HSO_3)_2$) используют для переработки древесины в так называемую сульфитную целлюлозу (раствор гидросульфита кальция растворяет лигнин – вещество, связывающее волокна целлюлозы, в результате чего волокна отделяются друг от друга; обработанную таким образом древесину используют для получения бумаги).

11.1.2 Получение



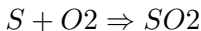
11.2 Серная кислота

H_2SO_4 , S^{+6} серная кислота – бесцветная маслянистая жидкость без запаха, нелетучая, кристаллизую-

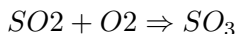
щаяся при 10,3 С, тяжелая, активно поглощает пары воды, сильный окислитель, двухосновная кислота, образует два ряда солей: сульфаты и гидросульфаты, из которых практически нерастворимы только $BaSO_4$, $PbSO_4$ и $SrSO_4$.

11.2.1 Получение серной кислоты

Серную кислоту получают окислением серы S сначала до оксида серы (сернистого газа SO_2), а затем окислением сернистого газа до триоксида серы (сернистого ангидрида SO_3):



Далее оксид серы(IV) окисляют до (VI):



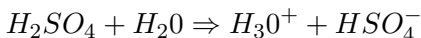
Эта химическая реакция производится на катализаторе (оксиде ванадия V_2O_5)

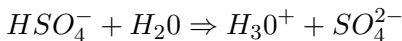
SO_3 - сернистый ангидрид - очень гигроскопичное кристаллическое прозрачное вещество, жадно поглощающее воду с образованием серной кислоты



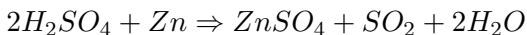
11.2.2 Свойства серной кислоты

- Сильная кислота

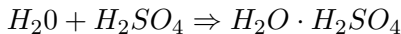
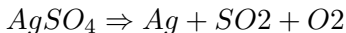
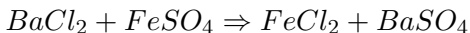




- Окислитель при концентрации больше 70

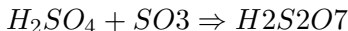


- Сульфаты(растворимы)



11.3 Многообразие оксокислот серы(VI)

Серную кислоту H_2SO_4 правильнее называть ортосерной кислотой, так как в ней содержится наибольшее число гидроксильных групп, связанных с одним атомом серы(VI). При дегидратации H_2SO_4 или при насыщении водного раствора серной кислоты триоксидом серы:



два тетраэдра SO_4^{2-} связываются общим атомом кислорода в вершине тетраэдра в дисерную кислоту $H_2S_2O_7$.

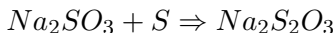
Известны олигомерные ионы $S_nO_{3n+1}^{2-}$, где $n \Rightarrow 1, 2, 3, \dots$

Большинство оксокислот серы VI генетически удобно рассматривать как результат замещения кислорода или гидроксильной группы на изоэлектронные частицы.

При замещении в H_2SO_4 концевых атомов кислорода на атом серы и атом селена образуется тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ и селеносерная H_2SSeO_3 кислота, соответственно. В свою очередь, замещение мостикового атома кислорода в дисерной кислоте на один или цепочку атомов серы (путь III) возникает ряд полиотионовых кислот, а на пероксидную группу O-O (путь IV) - пероксодисерная кислота. Гидроксильная группа - OH в H_2SO_4 может заместиться на гидропероксогруппу - OOH (путь V) с образованием пероксомоносерной кислоты, или кислоты Каро H_2SO_5 , а также на атом галогена или аминогруппу - NH_2 (путь VI) с образованием галогенсульфоновой ($X = F, Cl$) или сульфаминовой (NH_2) кислот, соответственно.

11.3.1 Тиосерная кислота и тиосульфаты

При кипячении раствора сульфита натрия с порошком серы образуется тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$

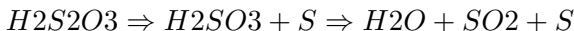


Свободная тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ в присутствии воды необратимо распадается по упрощенной



Рис. 1:

схеме:



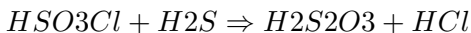
Ниже 0С $H_2S_2O_3$ количественно распадается :



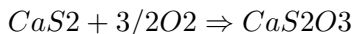
(интересно сопоставить эту реакцию с распадом серной кислоты



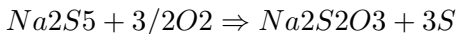
выше ее температуры кипения) поэтому выделить ее из водных растворов невозможно. Свободная кислота получена при низкотемпературном взаимодействии сероводорода и хлорсульфоновой кислоты:



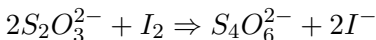
В отличие от кислоты ее устойчивые соли легко образуются при взаимодействии растворов сульфитов с H_2S или при кипячении их растворов с серой, а также при окислении полисульфидов кислородом воздуха:



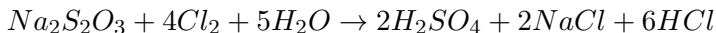
или



В связи с наличием атомов серы в степени окисления - 2 ион $S_2O_3^{2-}$ обладает восстановительными свойствами, например, слабыми окислителями (I_2 , Fe^{3+}) тиосульфат окисляется до иона тетрагидратата:



, а более сильными окислителями - до иона сульфата:



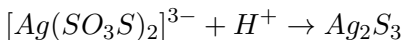
В связи с использованием в последней реакции ранее тиосульфат называли "антихлором").

Сильными восстановителями ион $S_2O_3^{2-}$ восстанавливается до производных S^{2-}

Тиосульфат-ион - сильный комплексообразователь, использующийся в фотографии для удаления из фотопленки невосстановленного бромида серебра:

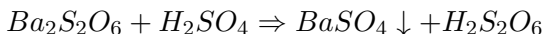


Отметим, что металлами $S_2O_3^{2-}$ ион координируется через атом серы, поэтому тиосульфатные комплексы легко превращаются в соответствующие сульфиды, например,

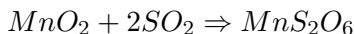


11.4 Политионовые кислоты и их соли

При замещении мостикового кислорода в дисерной кислоте на один или цепочку атомов серы возникают ди-, три- и другие политионовые кислоты $H_2S_nO_6$. Благодаря возникновению связи S-S степень окисления атомов серы в дитионовой кислоте $HO_3S - SO_3H$ считается пониженной до 5. Кислота в свободном виде не выделена, однако обменным взаимодействием



получены ее достаточно концентрированные растворы. Соли, дитионаты, синтезируют окислением водных растворов SO_2 суспензиями порошков оксидов марганца или железа MnO_2, Fe_2O_3



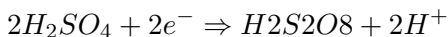
При $n > 3$ степень окисления серы в политионовых кислотах $H_2S_nO_6$ уменьшается ниже 4: $K_2S_3O_6, K_2S_4O_6, K_2S_5O_6$ и т.д.). Сложные политионаты, содержащие до 23 атомов серы, получены из тиосульфатов с помощью S_2Cl_2 или S_2Cl_2 , например,



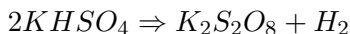
11.5 Пероксиды и галогенсульфоновые кислоты

При замене мостикового кислорода пиросерной кислоты на перекисную группу O-O образуется пероксоди-

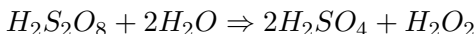
серная кислота $H_2S_2O_8$. Ее синтезируют электролизом водного раствора H_2SO_4 :



, а наиболее важные соли, пероксодисульфаты (персульфаты) $K_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$, - анодным окислением сульфатов:

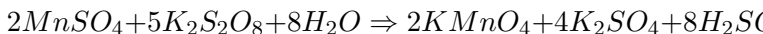


Структура иона $S_2O_8^{2-}$ представляет собой 2 тетраэдра SO_4 , соединенных между собой пероксидной группой $O-O$. Кислота смешивается с водой в любых пропорциях. Реакция взаимодействия с водой используется для получения перекиси :



Соли пероксодисерной кислоты - сильнейшие окислители (1.9..2.1V)

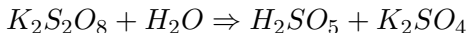
Ион $S_2O_8^{2-}$ в присутствии катализатора окисляет ион Mn^{2+} непосредственно в перманганат:



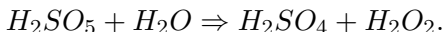
При замене атома кислорода гидроксильной группы в H_2SO_4 на перекисную группу образуется пероксомonosерная кислота H_2SO_5 (направление V). Безводную H_2SO_5 получают при взаимодействии хлоросерной кислоты с безводной перекисью водорода:



, а также при действии концентрированной H_2SO_4 на пероксодисульфаты:



Кислота H_2SO_5 является одноосновной, так как атом H пероксидной группировки не диссоциирует; активно взаимодействует с водой:



В кристаллическом виде взрывоопасна. Ее соли термически мало устойчивы и при нагревании отщепляют кислород. При замещении гидроксильной группы серной кислоты на изоэлектронные группы F^- , Cl^- образуются соответственно фтор- ($F - SO_2 - OH$) и хлорсульфоновая ($Cl - SO_2 - OH$) кислоты.

12 Билет 13. Оксиды азота, строение молекул, физические свойства, химические свойства и получение

В отличие от других элементов азот образует большое число оксидов:

N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , а также неустойчивые N_4O и NO_3 . Кратность связи $N - O$ оказывается больше единицы за счет прочного рп-рп связывания. При стандартных условиях ни один оксид азота не может быть получен из простых веществ (стандартная

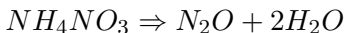
энергия Гиббса положительная). В стандартных условиях оксиды азота термодинамически неустойчивы к распаду на простые вещества. Однако при температурах ниже 700° реакции разложения оксидов азота кинетически заторможены.

12.1 Оксид азота(I) N_2O

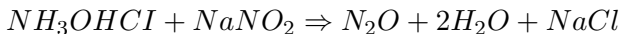
При комнатной температуре N_2O - бесцветный газ ($t_{пл} 91^{\circ}$, $t_{кип} = 89^{\circ}$ без запаха, сладковатый на вкус, малорастворимый в воде. При вдыхании в небольших количествах N_2O вызывает судорожный смех, поэтому его называют «веселящим газом». Молекула N_2O линейная, малополярная. Методом валентных связей ее строение описывается с помощью двух резонансных структур.

Связь между атомами азота (0,113 нм) лишь немного длиннее, чем тройная связь в молекуле N_2 (0,110 нм).

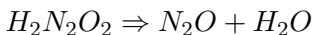
Оксид азота(I) получают термическим разложением нитрата аммония при температуре немного выше температуры его плавления 170°



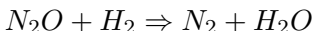
Образующийся газ часто бывает загрязнен азотом и оксидом NO. Более чистый N_2O образуется при пропорционировании нитрита и соли гидразина или гидроксилamina:



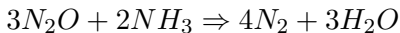
Оксид азота(I) не взаимодействует с водой, но формально его можно рассматривать как ангидрид азотноватистой кислоты $H_2N_2O_2$, при разложении которой он образуется:



Оксид азота(I) является окислителем. В нем, как в кислороде, вспыхивает тлеющая лучинка, и ярко горит зажженная сера. В водных растворах окислительные свойства N_2O практически незаметны, что связано с кинетическими причинами. В газовой фазе он восстанавливается водородом до азота:



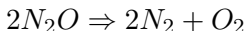
при поджигании смеси N_2O с NH_3 происходит оглушительный взрыв:



В то же время при контакте с сильными окислителями N_2O проявляет себя как восстановитель. Он медленно обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия:



При нагревании выше 600° оксид азота(I) разлагается со взрывом:

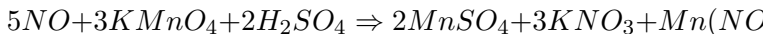


12.2 Оксид азота(II) NO

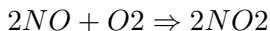
При комнатной температуре NO - бесцветный газ ($t_{пл} = 164,4^{\circ}$, $t_{кип} = 152,2^{\circ}$). Он растворим в воде, но с ней не реагирует. Формально NO соответствует нитрокислотная кислота $H_2N_2O_4$, которая может быть получена подкислением растворов ее солей.

Молекула NO малополярная, парамагнитная, линейная. Длина связи $N-O$ составляет 0,115 нм. Благодаря наличию неспаренного электрона она является свободным радикалом, но при стандартных условиях к димеризации не склонна.

Оксид азота(II) - типичный восстановитель. Он обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия:

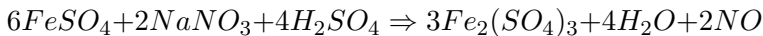


легко окисляется кислородом:

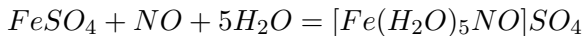


С передачей электронов молекулы NO на вакантные орбитали переходных металлов связано образование их многочисленных нитрозильных комплексных

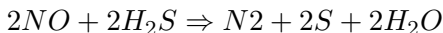
соединений. Примером может служить качественная реакция на нитрат-ион, называемая реакцией «бурого кольца». Ее проводят в растворе сульфата железа(2 (железного купороса), подкисленном серной кислотой. Сначала нитрат-ион NO_3 восстанавливается железом(2 до NO



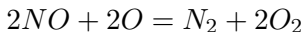
который затем с избытком ионов Fe^{2+} образует нитрозильный комплекс, окрашенный в бурый цвет:



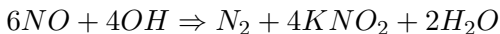
Менее характерны для NO окислительные свойства. Например, при взаимодействии с сильными восстановителями образуется азот:



На родиевом катализаторе NO окисляет угарный газ в углекислый:

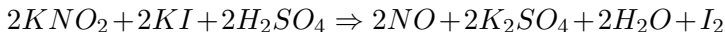
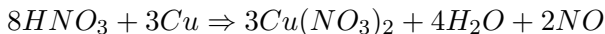


При взаимодействии с расплавленной щелочью NO диспропорционирует:



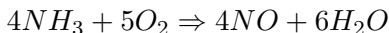
В лабораторных условиях оксид азота(2 получают действием на медь разбавленной HNO_3 или , прикапывая

раствор H_2SO_4 к смеси растворов нитрита и иодида калия:



В промышленности NO получают каталитическим окислением NH_3 на платино-родиевом катализаторе при 700 С

Можно получить NO и прямым синтезом из элементов при продувании смеси N_2 O_2 через плазменную зону электрической дуги:

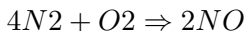


12.3 Оксид азота(III) N_2O_3

Азотистый ангидрид . Это соединение очень неустойчиво и существует только при низких температурах. В твердом и жидком состоянии ($t_{пл} = 100$ С это вещество окрашено в ярко-синий цвет; выше ОС оно разлагается;



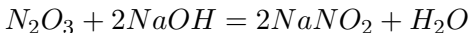
Молекула N_2O_3 плоская и состоит из фрагментов $ONNO_2$ с непрочной $N - N$ (0,186 нм) связью.



В отличие от N_2O и NO оксид азота(III) - типичный кислотный оксид, в ледяной воде он растворяется с образованием голубого раствора азотистой кислоты:



При взаимодействии с щелочными растворами N_2O_3 количественно превращается в нитриты:

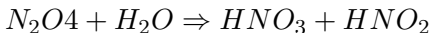


12.3.1 Оксиды азота(IV) NO_2 и N_2O_4

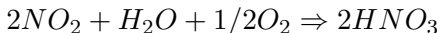
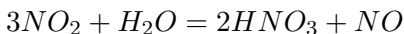
Оксид азота(4 в широком интервале температуры существует в виде равновесной смеси мономера NO_2 и димера N_2O_4 . Твердый оксид азота(IV) бесцветный, так как состоит исключительно из молекул N_2O_4 . При его нагревании до $t_{пл} = 12,8^\circ C$ появляется коричневая окраска, которая усиливается с повышением температуры по мере увеличения доли мономера в смеси. Молекула NO_2 имеет угловую форму. Длина связи $N-N$ составляет 0,119 нм, что соответствует кратности связи 1,5. Молекула N_2O_4 в газовой и твердой фазах является плоской. Структура N_2O_4 похожа на структуру N_2O_3 , однако место свободной электронной пары занимает атом кислорода.

Оксид азота(IV) (как мономер, так и димер) хорошо растворим в воде и взаимодействует с ней. Поскольку в водных растворах соединения азота в четных степенях окисления не существуют, происходит

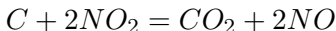
диспропорционирование на азотную и азотистую кислоты:



Последняя устойчива лишь на холоде, а при комнатной температуре и выше диспропорционирует на NO и HNO₃, поэтому при комнатной и более высоких температурах реакция протекает по уравнению. Однако если через воду пропускать смесь NO₂ и воздуха, то образуется только HNO₃



Диоксид NO₂ - сильный окислитель, в атмосфере которого горят углерод, сера, многие металлы:



В газовой фазе диоксид азота окисляет хлороводород до хлора:



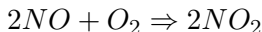
Получают NO₂ взаимодействием меди с горячей концентрированной азотной кислотой:



либо термическим разложением 350 500 С тщательно высушенных нитратов тяжелых металлов:

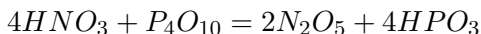


Реакцию проводят в присутствии диоксида кремния, связывающего образующийся оксид свинца в силикат $PbSiO_3$, тем самым смещая равновесие вправо. Оксид азота(4) образуется также при окислении NO кислородом:

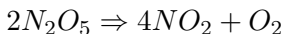


12.4 Оксид азота(V) N_2O_5

Азотный ангидрид N_2O_5 образуется в виде летучих (тсубл=32,3° бесцветных гигроскопичных кристаллов при пропускании паров азотной кислоты через колонку с оксидом фосфора(5

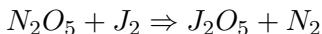


Твердый N_2O_5 построен из ионов NO_2 и NO_3 , а в газовой фазе и в растворах состоит из молекул $O_2N-O-NO_2$. Это вещество очень неустойчиво и в течение нескольких часов распадается (период полураспада 10 ч), при нагревании - со взрывом:



При растворении N_2O_5 в воде образуется азотная кислота. Высший оксид азота является сильным окис-

лителем, например:



13 Билет 14. Кислородные кислоты азота и их соли, строение молекул, физические и химические свойства, получение.

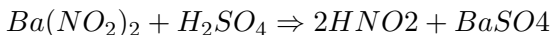
13.1 Азотноватистая кислота и гипонитриты $H_2N_2O_2$

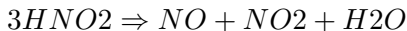
Азотноватистая кислота кристаллизуется из эфирных растворов в виде бесцветных кристаллов, которые быстро разлагаются. Её структура не определена, но молекулярная масса дает формулу димера $H_2N_2O_2$, в соответствии с этим при разложении действием H_2SO_4 образуется N_2O , а при восстановлении- гидразин. Свободная кислота получается при обработке $Ag_2N_2O_2$ безводным HCl в эфирном растворе.

13.2 Азотистая кислота и нитриты HNO_2

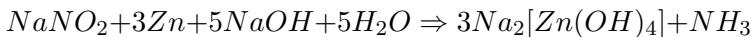
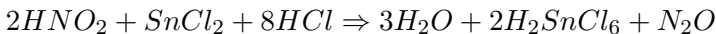
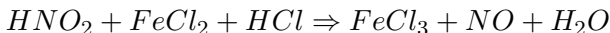
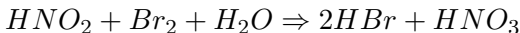
Существует только в растворе. Довольно слабая.

13.2.1 Получение





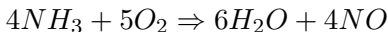
13.2.2 RedOx свойства HNO₂



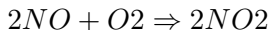
13.3 Азотная кислота и нитраты HNO₃

Это летучая бесцветная жидкость ($T_{melt} = 42^\circ$, $T_{vap} = 83^\circ$)

В промышленности ее получают каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе:



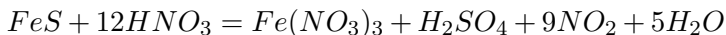
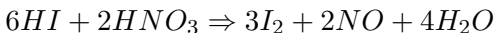
с последующим окислением NO



и поглощением образующегося NO₂ водой при избытке воздуха:



Отличительной особенностью HNO₃ является ее высокая окислительная способность, причем с точки зрения термодинамики HNO₃ может восстанавливаться до соединений с различной степенью окисления. Азотная кислота при нагревании легко окисляет многие неметаллы: иод, серу, уголь, фосфор, а на холоде - иодоводород, сероводород и их соли:



13.3.1 Нитраты

Соли, как правило, более устойчивы, чем соответствующие им кислоты, так как энергия кристаллической решетки увеличивается из-за кулоновского взаимодействия. Например, нитраты щелочных и щелочноземельных легких металлов и аммония плавятся без разложения.

При более высоких температурах они разлагаются. Окислители в кислой среде и в расплаве.

14 Билет 15. Кислородные кислоты фосфора и их соли, строение молекул, физические свойства, химические свойства, получение

14.1 Кислоты

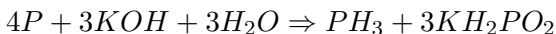
Некоторые кислоты имеют молекулярное строение, некоторые являются полимерами

Во всех кислотах КЧ фосфора 4 (атом фосфора находится в центре тетраэдра, образованного как атомами кислорода, так и водорода)

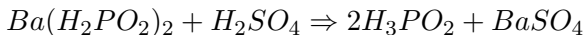
кислоты со связью $P-H$ (фосфорноватистая и фосфористая) - сильные восстановители, также восстановительные св-ва характерны для $P-P$ связи (гипофосфорная).

Высшие кислоты фосфора состоят из одного или нескольких фосфор-кислородных тетраэдров PO_4 , соединенных друг с другом в цепи и кольца разных размеров.

14.1.1 H_3PO_2 (фосфорноватистая/гипофосфористая)



- Получение:



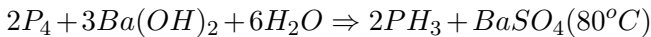
Таблица

Некоторые кислородные кислоты фосфора

Кислота	Степень окисления фосфора	Структурная формула
Фосфорноватистая (гипофосфористая) H_3PO_2	+1	
Фосфористая H_3PO_3	+3	
Фосфорноватая (гипофосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	+4	
Ортофосфорная H_3PO_4	+5	
Пирофосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+5	
Тетраметафосфорная $(\text{HPO}_3)_4$	+5	
Полиметафосфорная $(\text{HPO}_3)_n$	+5	

Рис. 2:

(гипосфит бария получают:

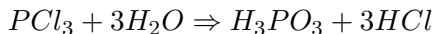


)

- Фосфорноватистая к-та хорошо растворима в орг. растворителях, поэтому ее экстрагируют из водного р-ра эфиром. (при испарении эфирной вытяжки H_3PO_2 выделяется в виде бесцветных кристаллов)
- H_3PO_2 - одноосновная к-та средней силы. Способна диссоциировать с отщеплением лишь одного водорода, так как два других связаны с атомом фосфора.
- H_3PO_2 и ее соли - сильные в-ли. Гипофосфиты хорошо растворимы в воде, но соли переходных металлов практически мгновенно разлагаются из-за протекания ок.-восст. р-ции.

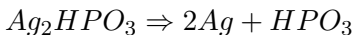
14.1.2 H_3PO_3 (фосфористая)

- Получение:

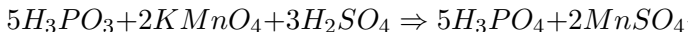


(в лаборатории: трихлорид добавляют небольшими порциями в воду при $0^\circ C$; в пром: в газовой фазе $170^\circ C$)

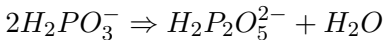
- бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте, в водных растворах диссоциирует по двум ступеням, что приводит к образованию средних (фосфитов) Na_2HPO_3 и кислых (гидрофосфитов) NaH_2PO_3 .
- Существует таутомерная изомерия: $P(OH)_3$
- Хороший восстановитель



- Легко обесцвечивает раствор перманганата калия



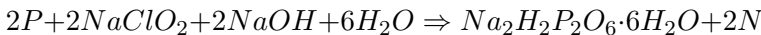
- При нагревании гидрофосфитов происходит реакция конденсации с выделением воды и солей пиррофосфористой к-ты $H_4P_2O_5$



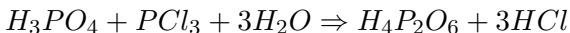
14.1.3 $H_4P_2O_6$ (гипофосфорная/фосфорноватая)

В анионе, построенном при объединении двух тетраэдров PO_4 есть связь $P - P$

Соли (гипофосфаты) получают из фосфора с щелочью в присутствии окислителя (гипохлорита, хлорита, пероксида водорода)

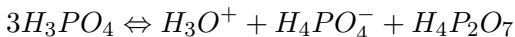


Бесцветные кристаллы, плавятся при 73°C . Получают взаимодействием трихлорида фосфора с ортофосфорной кислотой



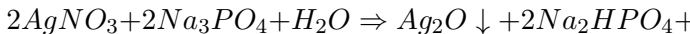
14.1.4 H_3PO_4 (Ортофосфорная)

- В кристаллическом виде построена из молекул $\text{PO}(\text{OH})_3$, связанных водородными связями в двухмерные слои.
- Получить твердую ортофосфорную к-ту сложно (из-за большого числа водородных связей концентрированием р-ров образуются вязкие сиропы, которые кристаллизуются со временем)
- Расплавы H_3PO_4 тоже вязкие и склонные к переохлаждению, но хорошо проводят эл. ток.



- В водных р-рах диссоциирует по 3 ступеням, образуя средние, кислые (гидрофосфаты) и дигидрофосфаты.
- Фосфаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, для остальных металлов растворимы лишь дигидроортофосфаты (например, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)

- Р-ры средних фосфатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную среду. В таких условиях получить средние фосфаты других металлов не удастся, из р-ров осаждаются либо основные соли, либо оксиды



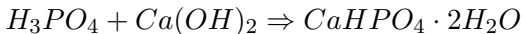
- Для получения средних надо уменьшить pH



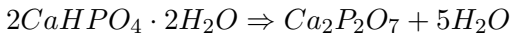
- При взаимодействии гидроортофосфатов с двухзарядными катионами образуются осадки



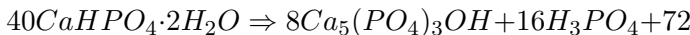
- Нейтрализация фосфорной к-ты гашеной известью тоже приводит к осадку гидрофосфата



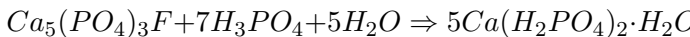
- При 430°C превращается в пирофосфат



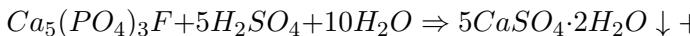
- В кипящей воде гидролизуется до гидроксиапатита и ортофосфорной к-ты



- Дигидроортофосфаты щелочных металлов дают слабокислые р-ры, так как константа диссоциации ортофосфорной к-ты по второй ступени превосходит константу гидролиза.
- В промышленности двойной преципитат получают действием на апатиты конц. ортофосфорной к-той



- Натриевые, кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты - высокоэффективные удобрения, легко усваиваемые растениями
- Растворимые фосфаты формируют биологическую буферную мембрану, труднорастворимые кальциевые соли: гидроксоапатит ($3Ca(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$) и карбонатапатит ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$) - составляют минеральную основу костной ткани; нерастворимые фосфаты - основа мочевых камней в почках и мочевыводящих путях.
- В водных растворах фосфаты не вступают в окр., что отличает их от фосфитов (фосфористая кислота)
- Ортофосфорную получают при переработке апатитов

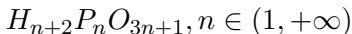


- Более чистую получают гидратацией фосфорного ангидрида.
- Аналитическим реагентом на ортофосфорную кислоту и ее соли служит “молибденовая жидкость” (желтый осадок)



14.1.5 Конденсированные полифосфорные кислоты

- Получение: при повышении концентрации P_4O_{10} в системе $H_2O-P_4O_{10}$ или при нагревании H_3PO_4 тетраэдрические ионы PO_4^{3-} конденсируются (соединяются общими вершинами), образуя полифосфорные кислоты линейного или циклического строения.
- Общая формула



- $H_4P_2O_7$ - состоит из двух тетраэдров PO_4 , соединенных общей вершиной; получают гидратацией H_3PO_4 при $210 - 310^\circ C$; в разбавленных растворах пиррофосфорная кислота сильнее H_3PO_4 , связи $P-O-P$ кинетически устойчивы к гидролитическому распаду; образует 3 ряда солей: средние $M_4P_2O_7$ и кислые $M_3H_2P_2O_7$, $M_2H_2P_2O_7$; при

нагревании $H_2P_2O_7$ происходит дальнейшая конденсация и образуется полиметафосфорная кислота, представляющая собой линейный полимер $(HPO_3)_n$ - ее отличают от других фосфорных кислот способностью свертывать белок.

14.1.6 Циклические метафосфорные кислоты

- Общая формула $(HPO_3)_n, n \in [3; 8]$
- Образование цикла можно представить как первую стадию гидратации $4P_4O_{10}$, когда внутренние связи Р-О-Р- разрываются и образуются четыре связи $P - OH$
- Соли конденсированных фосфорных кислот имеют большое значение. Например, гидролиз аденозинтрифосфатов (АТФ) - основной источник энергии; Линейные и циклические полифосфаты используются как удобрения, в производстве стекла и моющих средств, служат для умягчения воды. очистки металлических поверхностей, входят в состав зубных паст, цемента, являются замедлителями горения.

14.2 Сопоставление свойств различных фосфорных кислот.

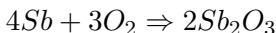
- В ряду $H_3PO_4 - H_3PO_3 - H_3PO_2$ сила кислот возрастает, т. к. индукционный эффект концевой

го атома кислорода в H_3PO_4 распространяется на три, а в H_3PO_2 - на одну гидроксильную группу.

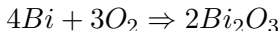
- По мере уменьшения с. о. фосфора в том же ряду увеличивается склонность к распаду и растут восст. св-ва.

15 Билет 16 Кислородные и галогенидные соединения Sb и Bi

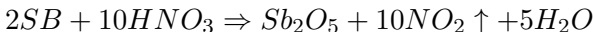
- Sb_2O_3 - бесц. амфотерный Получение:



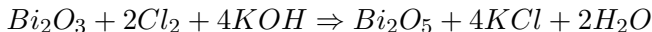
- Bi_2O_3 - желтый, основной Получение:



- Sb_2O_5 - бесцв., кислотный. Получение:

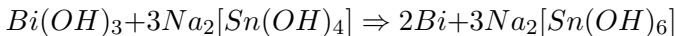
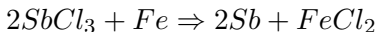


- Bi_2O_5 - коричневый, амфотерный(кислотный) Получение:

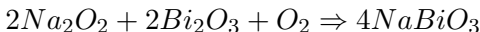


- $Sb(OH)_3$ - амфотерен, $Bi(OH)_3$ - основание.

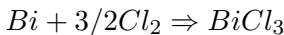
- RedOx свойства:



- H_3SbO_4 и $HBiO_3$ в свободном виде не существуют, но известны соли BiO_3^- - висмутаты



- $Sb(III)$ и $Bi(III)$ Получение:



$SbCl_3$ и $BiCl_3$ - бесцв. кристаллы, BiX_2 - только в р-ре.

- $Sb(V)$ и $Bi(V)$ $Sb(V)$ - образует все галогениды кроме иодидов, для $Bi(V)$ известен лишь фторид.

Легко диссоциируют.

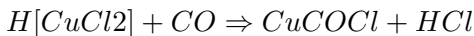
16 Билет 17. Кислородные соединения элементов 14 группы и их соли, строение, свойства, получение

В кислородных соединениях (оксидах, гидроксидах, кислотах) элементы 14 группы проявляют степени окисления +2, +4

16.1 Кислородные соединения углерода

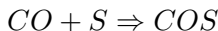
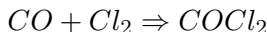
Помимо двух устойчивых оксидов (CO и CO_2), углерод образует неустойчивые C_3O_2 (получают дегидратацией малоновой кислоты) и C_5O_2 . Получен эпоксид фуллерена $C_{60}O$, в котором атом O соединен с двумя соседними атомами углерода в бакминстерфуллерене.

Угарный газ CO - бесцветный газ, не имеющий запаха, очень ядовитый. Молекула CO является диамагнитной(нет неспаренных электронов). CO образует с переходными Me и их безводными галогенидами карбонилы. Солянокислый раствор хлорида меди (I) $H[CuCl]$ обратимо поглощает CO :



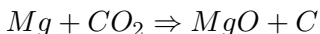
Монооксид углерода относится к несолеобразующим окислам, мало растворим в воде и не реагирует с растворами щелочей (при повышенных температурах и давлении реагирует с расплавленными щелочами с образованием формиатов).

CO восстанавливает серебро из аммиачных растворов его солей, Me из их оксидов, а также используется в получении многих орг. веществ. На воздухе горит с образованием CO_2 . В присутствии активированного угля CO присоединяет Cl_2 и S



CO получают дегидратацией муравьиной или щавелевой кислот под действием концентрированной H_2SO_4 или пропуская воздух через раскаленный уголь.

Углекислый газ CO_2 -химически инертен из-за высокой энергии связи между углеродом и кислородом. С сильными окислителями восстанавливается до CO . Mg горит в атмосфере CO_2

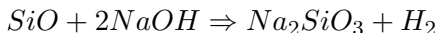


Углекислый газ медленно растворяется в воде. Часть молекул находится в сольватированном состоянии, а часть в виде угольной кислоты. H_2CO_3 -слабая кислота.

Карбонаты двухвалентных Me плохо растворимы, но в избытке O_2 растворимость солей увеличивается.

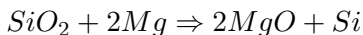
16.2 Кислородные соединения кремния

Кремний образует оксид SiO и диоксид SiO_2 . Оба соединения являются тугоплавкими твердыми веществами. Пары монооксида кремния образуются при нагревании кремнезема с кремнием при $1300^\circ C$ и конденсируются в черно-коричневый порошок, на воздухе медленно окисляющийся до SiO_2 . SiO почти не растворим в кислотах, кроме HF , но хорошо растворим в щелочах



. Обладает хорошими диэлектрическими характеристиками и механической прочностью. Является сильным восстановителем.

Диоксид кремния широко распространен в природе, существует в трех формах- кварц, тридимит и кристобалит. Химические свойства всех модификаций сходны между собой. При высокотемпературном восстановлении образуется кремний



, при избытке восстановителя образуются силициды (Mg_2Si).

Проявляет кислотные свойства в реакциях с расплавами и растворами щелочей, основными оксидами и карбонатами. Не растворяется в кислотах кроме HF (образование комплексной кислоты $H_2[SiF_6]$).

Кремниевая кислота существует в нескольких модификациях: ортокремниевая (H_4SiO_4), пирокремниевая ($H_2Si_2O_7$), метакремниевая (H_2SiO_3) и дикремниевая ($H_2Si_2O_5$).

В воде растворимы только только силикаты щелочных металлов и аммония. В растворе они гидролизуются. В растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы или золи, которые при нагревании или изменении pH могут превращаться в студенистые осадки поликремниевых кислот. При их дегидратации образуются силикагели.

Метасиликат натрия получают плавлением диоксида кремния с содой. Он представляет собой порошок, со-

стоящий из длинных цепочек кремний-к кислородных тетраэдров. Также существуют силикаты в виде объединенных тетраэдров (битетраэдров) и циклических силикатов ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$ -изумруд).

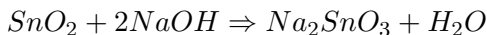
16.3 Соединения Me 14 группы в степени окисления (+4)

Вниз по группе координационные числа диоксидов и др кислородных средн ней повышается до 4, уменьшается прочность связи $Me - O$, ослабевают кислотные свойства

PbO_2 -темно-бардовое кристаллическое вещ-во со структурой рутила. Получают электролизом или окислением растворимых солей $Pb(II)$, тк не может быть получен при окислении свинца, является сильным окислителем. В воде, разб кислотах и щелочах не растворяется. В смесях с конц кислотами выступает в роли окислителя.

GeO_2 -белое кристаллическое вещество. Получают окислением германия O_2 или обезвоживанием гидратов. По структуре схож с SiO_2 .

SnO_2 -белое тугоплавкое вещ-во со структурой рутила, амфотерное, с преобладанием основных свойств. Легко растворяется в расплавленных щелочах с образованием станнатов



. При обработке водой станет превращается в раство-

римый гидроксидгексостаннат $Na_2[Sn(OH)_6]$. Все окислы могут быть восстановлены до свободного металла.

Для олова и свинца характерны оксиды в смешанных с.о. катионов. Например Pb_3O_4 -свинцовый сурик (образуется при прокаливании PbO_2). Он построен из цепочек октаэдров. Реагирует с кислотами.

Высшие гидроксиды существуют в виде гидратов $MeO_2 \cdot nH_2O$.

16.4 Соединения Me 14 группы в степени окисления (+2)

Соединения в с.о. +2 являются восстановителями, но восстановительная способность уменьшается вниз по группе.

Оксид и гидроксид олова являются амфотерными-при растворении в щелочах образуются гидрокстостаннаты ($Na[Sn(OH)_3]$), в горячих растворах они диспропорционируют до олова и гидрокстостаннатов(IV)

Монооксид свинца проявляет основные свойства, растворяется только в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов(II). Водные растворы солей свинца не гидролизуютсяи устойчивы к окислению Соединения Sn и Ge(II) являются сильнейшими восстановителями.

17 Билет 18.Соединения элементов 14 группы с водородом, галогенами и серой. Соединения углерода с азотом

17.1 С водородом

Углерод образует с водородом органические вещества. Водородные соединения элементов 14 группы называются силанами, германами, станнанами и плумбанами.

GeH_4 , SnH_4 и PbH_4 -неустойчивы. Являются сильными восстановителями, при нагревании разлагаются. При замещении водорода на Me образуются производные гидридов.

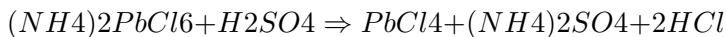
Кремний, германий, свинец и олово не реагируют с водородом, поэтому их получают действием тетрагидроалюмината на тетрахлориды, либо гидрированием силицидов, германидов и тд.

17.2 Галогениды

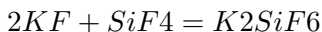
Тетрагалогениды углерода получают прямым синтезом при избытке галогена (для углерода только со F_2). Тетрахлорид углерода получают фторированием корунда SiC , либо реакцией CO_2 , CO или $COCl_2$ с SF_4 . У них низкая реакционная способность, не реагируют с водой, CCl_4 -являясь хорошим хлорирующим аген-

том. Также с углеродом образуются смешанные галогены (фреоны), а также известнее фторид C_2F_4 .

Высшие галогены остальных элементов известны все, кроме $PbBr_4$ и PbI_4 . Все галогены получают прямым синтезом, кроме $PbCl_4$



Легко присоединяют галогенные анионы



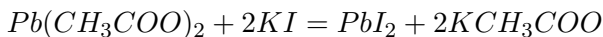
растворимы в воде, гидролизуются при н.у., разлагаются при небольшом нагревании



также известны галогенокислоты (H_2SnCl_6 , H_2SiF_6)

Дигалогениды имеют полимерное строение (дигалогениды углерода и кремния неустойчивы), устойчивость увеличивается вниз по группе. Образуются при сопропорционировании тетрагалогенидов и простых веществ (кроме PbI_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$).

PbX_2 осаждают из раствора свинцового сахара



SnX_2 и PbX_2 образуют гидраты, PbX_2 (кроме PbF_2) нерастворимы, GeX_2 гидролизуются.

Все галогениды растворяются в избытке йодида калия

17.3 Сульфиды

Дисульфиды известны для всех элементов 14 группы, за исключением свинца, для углерода и кремния не получены моносulfиды.

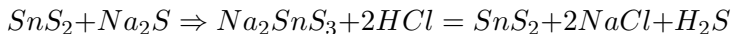
Наиболее важен из всех CS_2 -сероуглерод. Это бесцветная летучая жидкость, малорастворимая в воде, токсичная и огнеопасная. Молекула имеет линейное строение.

Сероуглерод-эффективный растворитель неполярных веществ (P , S , I_2). Получают каталитической реакцией природного газа с серой. Реагирует с щелочами, образуя карбонаты и тиокарбонаты (Na_2CS_3), с растворами сульфидов ЩМ и ЩЗМ с образованием тиокарбонатов.

Сульфид кремния SiS_2 гидролизуетсЯ водой с выделением H_2SiO_3 и H_2S .

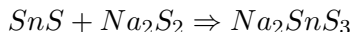
Сульфиды германия и олова получают путем взаимодействия простых веществ, либо осаждением сероводородом из водных растворов $Pb(CH_3COO)_2$ $H_2[SnCl_6]$

Дисульфиды германия и оловаобладают кислотностью и растворяются в избытке сульфидов ЩМ и аммония с образованием сульфидных комплексов-сульфосол а их подкисленное приводит к образованию дисульфидов



Тиосоли также образуются при реакции моносulf-

фидов с полисульфидами ЩМ и аммония



кроме PbS

Сульфиды легко окисляются сильными окислителями

17.3.1 Соединения углерода с азотом

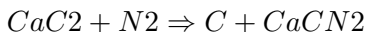
Углерод образует прочные ковалентные связи, присутствующие в дициане $(CN)_2$, синильной кислоте и ее солях, цианат- и изоцианат-ионах и в нитриде углерода C_3N_4 .

Нитрид углерода образуется в виде желтой аморфной массы при термическом разложении роданида ртути

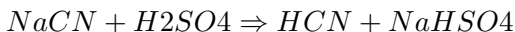
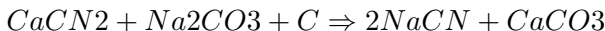


. Он химически инертен.

Циановодород- в растворе синильная кислота. Образуется при действии азота на карбид кальция с дальнейшей реакцией с содой и подкислением



(цианамид)

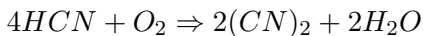


Цианиды могут быть восстановлены кислорода в одной среде до азота.

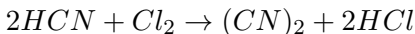
Сульфидонитридкарбонат (тиоциановая кислота)-бесцветная, неустойчивая маслянистая жидкость.Получают реакцией цианида калия с серой. Роданид калия является реактивом на Fe (3+)

Дициан (CN)₂ - динитрил щавелевой кислоты, бесцветный высокотоксичный и огнеопасный газ с резким запахом, ограниченно растворим в воде, лучше - в спирте, диэтиловом эфире, уксусной кислоте. Получают в промышленности каталитическим окислением синильной кислоты:

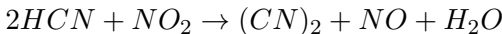
- кислородом в присутствии серебряного катализатора:



- хлором на активированном угле:



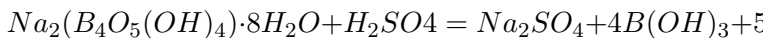
- диоксидом азота:



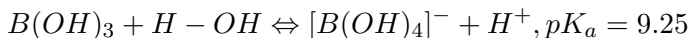
18 Билет 19. Ортоборная кислота H_3BO_3 (или $B(OH)_3$)

представляет собой жирное на ощупь, бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек. Структура это-

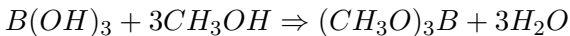
го кристалла состоит из молекул борной кислоты, которые связаны в плоские слои за счет водородных связей $OH \cdots O$, и отдельных слоев, которые соединены слабыми межмолекулярными связями и находятся на значительном расстоянии друг от друга. Она является конечным продуктом гидролиза растворимых соединений бора, например, буры $Na_2B_4O_7$



Около 4,3 г ортоборной кислоты растворяется в 100 г воды при 20 градусах. Это одноосновная кислота. Ее ангидридом является оксид бора B_2O_3 . Ее кислотные свойства обусловлены не отщеплением иона водорода, а присоединением гидроксильной группы молекулы воды, выступающей в роли основания Льюиса.

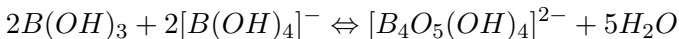
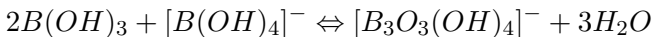


Кислотные свойства ортоборной кислоты проявляются в том, что в реакции со спиртами в присутствии водоотнимающего агента H_2SO_4 (конц) образуются эфиры. Прочная ковалентная связь $B - O$ внутри молекулы эфиров и слабое межмолекулярное взаимодействие обуславливают их летучесть (на воздухе при поджигании их пары имеют зеленое пламя - качественная реакция для соединений бора).



Взаимодействие с глицерином приводит к образованию комплексной кислоты, по силе превосходящей борную.

При частичной дегидратации выше 100 градусов из $B(OH)_3$ образуются метаборные кислоты $(HBO_2)_n$. В триметаборной кислоте $(HBO_2)_3$ три группы BO_3 объединены через атомы кислорода в замкнутые циклы, которые образуют слои за счет водородных связей. В свободном виде выделены и другие борные кислоты, например тетраборная $H_2B_4O_7$. Они образуются в результате процессов поликонденсации.



P.S. Возможно, необходимо иметь понимание причин изменения сил кислот, поэтому оставляю это здесь

Втриметаборной кислоте на один атом бора приходится меньше OH групп, мостиковые атомы кислорода оттягивают на себя часть электронной плотности, делая связи $O - H$ полярнее и увеличивая силу к-ты.

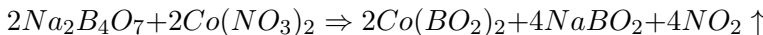
Теперь про бораты. Это соли борных кислот. Они подобны силикатам и фосфатам в том смысле, что существуют многочисленные варианты связывания анионов BO_3^{3-} и $[B(OH)_4]^-$ в многоядерные полиборатные анионы. Многомерные треугольные группы BO_3 существуют в ортоборате $Li_2B_2O_4$ (а), циклические группы $B_3O_6^{3-}$ в метаборате натрия $NaBO_2$ (б).

Тетраэдры (в) существуют в пероксоборате (получают при взаимодействии H_2BO_3 с пероксидом в щелочи). Пероксоборат - важная составляющая моющих средств.

Наиболее сложными оказываются многоядерные анионы, образованные одновременно BO_3 и BO_4 единицами. Они объединены либо в бесконечные цепи, либо в циклы. Бура содержит четырехядерные анионы, в которых BO_4 и BO_3 связаны общими вершинами.

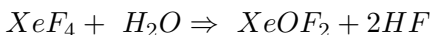
При нейтрализации раствора $B(OH)_3$ избытком щелочи происходит процесс поликонденсации с образованием изополиборатов с связями $B-O-B$. При подкислении полученных растворов процесс идет в обратную сторону и выделяется ортоборная кислота. В сильнощелочных растворах преобладает тетрагидроксоборат-ион $[B(OH)_4]^-$. Бура представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При 60 градусах плавится, превращаясь в гидрат с тремя молекулами внешнесферной воды, при 160 полностью отдает их, при 380 полностью обезвоживается до $Na_2B_4O_7$

При сплавлении с солями и оксидами металлов дает стекла ака перлы:

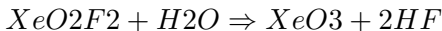


19 Билет 20. Фториды ксенона, кислородные соединения ксенона. Получение и свойства

Фториды ксенона получают прямым синтезом из простых веществ. Фториды ксенона взаимодействуют с водой, и характер этих реакций существенно зависит от условий. Так, при 193 К ($\sim 80^\circ$) в процессе гидролиза XeF_4 образуется кристаллический светло - желтый продукт – дифторид – оксид ксенона



Гексафторид ксенона при охлаждении до 90 К ($\sim 183^\circ$) гидролизуются спокойно с образованием сначала фторидов – оксидов ксенона(VI), а затем – оксида ксенона(VI):



Оксотетрафторид ксенона $XeOF_4$ - бесцветная жидкость, замерзающая при 245 К. Молекула имеет форму квадратной пирамиды.

С кислородом ни один из благородных газов не взаимодействует, и все известные оксиды и оксофториды ксенона получают гидролизом со ответствующих

фторидов. Наиболее спокойно протекает реакция взаимодействия дифторида ксенона с водой, но получаемый в качестве промежуточного продукта оксид ксенона(II) в чистом виде не выделен.

Оксид ксенона (VI) XeO_3 – белое твердое гигроскопичное вещество, самопроизвольно взрывающееся. Молекула имеет форму тригональной пирамиды.

В воде оксид ксенона (VI) хорошо растворяется с частичным образованием слабой кислоты H_2XeO_4 .

Оксид ксенона (VI) XeO_3 является более сильным окислителем, чем MnO_2 .

При диспропорционировании соединений $Xe(VI)$ или при их окислении энергичными окислителями (например, озоном) образуются производные $Xe(VIII)$ – перксенаты.

При взаимодействии перксенатов с безводной серной кислотой получается XeO_4 - газ желтоватого цвета, медленно отщепляющий кислород уже при обычных условиях.

Молекула XeO_4 имеет тетраэдрическую форму.

XeO_4 проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, нейтрализуется щелочами. В твердом состоянии XeO_4 взрывается даже при $\sim 40^\circ$; он является сильным окислителем.

20 Билет 21.Соединения щелочных и щелочноземельных элементов с кислородом, азотом. Получение, химические свойства.

20.1 Щелочные металлы с кислородом

Cs образует 9 соединений с кислородом со стехиометрией от Cs_7O до CsO_3 .

При сжигании щелочных металлов на воздухе состав продуктов зависит от природы металла: литий образует оксид Li_2O (с примесью Li_2O_2), натрий – пероксид Na_2O_2 (с примесью Na_2O), а калий, рубидий и цезий – надпероксиды MO_2 .

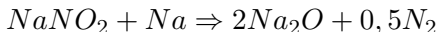
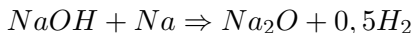
Оксиды лития, натрия, калия и рубидия M_2O имеют структуру антифлюорита. Эта структура родственна структуре CaF_2 , однако катионы и анионы в ней меняются местами, так что M занимает место F , а O – вместо Ca .

С ростом порядкового номера усиливается окраска оксидов: Li_2O и Na_2O чисто белые, K_2O – желтоватый, Rb_2O – ярко-желтый, Cs_2O – оранжевый.

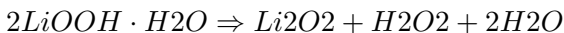
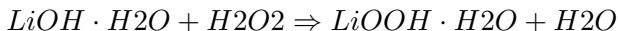
Оксид Li_2O лучше всего получать термическим разложением Li_2O_2 при $450^\circ C$.

Оксид натрия Na_2O синтезируют взаимодействием Na_2O_2 , $NaOH$, предпочтительнее всего $NaNO_2$ с металлическим натрием:





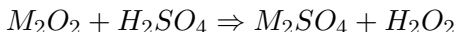
Пероксиды M_2O_2 содержат пероксид-ион O_2^{2-} (изоэлектронный F_2). Пероксид лития Li_2O_2 в промышленности получают реакцией $LiOH \cdot H_2O$ с пероксидом водорода с последующей дегидратацией гидропероксида осторожным нагреванием при пониженном давлении:

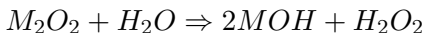


Пероксид натрия Na_2O_2 в виде бледно-желтого порошка образуется при окислении натрия. При ограниченной подаче сухого кислорода (воздуха) сначала образуется Na_2O , который затем превращается Na_2O_2 .

Получение чистых K_2O_2 , Rb_2O_2 и Cs_2O_2 этим способом затруднено, так как они легко окисляются до надпероксидов MO_2 . Для синтеза пероксидов используют окисление металлов с помощью NO , однако наилучшим методом их получения является количественное окисление металлов, растворенных в жидком аммиаке.

Пероксиды можно рассматривать как соли двухосновной кислоты H_2O_2 . Так, при их взаимодействии с кислотами или водой количественно выделяется H_2O_2 .





Надпероксиды MO_2 содержат парамагнитный ион O_2^- , который устойчив только в присутствии таких крупных катионов, как катионы калия, рубидия, цезия (а также стронция, бария и т.д.). В отличие от лития и натрия более тяжелые щелочные металлы образуют надпероксиды при обычном сжигании на воздухе: KO_2 оранжевый, RbO_2 темно-коричневый, CsO_2 оранжевый.

Сесквиоксиды (полуторные оксиды) M_2O_3 образуются в виде темных парамагнитных порошков при осторожном термическом разложении MO_2 . Их также можно получить окислением металлов, растворенных в жидком аммиаке, или контролируемом окислением пероксидов.

Рубидий и цезий образуют субоксиды, в которых формальная степень окисления существенно ниже, чем +1. Частичное окисление рубидия при низких температурах дает Rb_6O , который разлагается при температуре выше $-7,3^\circ C$ с образованием блестящих кристаллов медного цвета, имеющих состав Rb_9O_2 :



Цезий образует еще большее число субоксидов: Cs_7O , Cs_4O , $Cs_{11}O_3$ и т.д.

20.2 Химические свойства щелочных металлов

Все щелочные металлы взаимодействуют с водой, выделяя водород:



Литий, натрий и калий хранят под слоем углеводородного растворителя, чаще всего керосина, для предотвращения реакции с кислородом и водяным паром, однако с ними можно работать на воздухе, соблюдая соответствующие меры предосторожности.

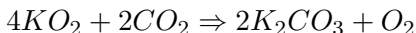
Работа с рубидием и цезием требует инертной атмосферы.

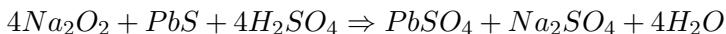
Все щелочные металлы легко окисляются кислородом, галогенами, а при нагревании взаимодействуют с водородом, серой, фосфором. С азотом легко реагирует лишь литий: $6Li + N_2 \Rightarrow 2Li_3N$

Щелочные металлы могут восстанавливать другие металлы из их оксидов и галогенидов. Взаимодействие хлорида алюминия с натрием: $AlCl_3 + 3Na \Rightarrow Al + 3NaCl$

При нагревании лития или натрия с углем или ацетиленом образуются ацетилениды M_2C_2 . Калий, рубидий и цезий карбидов не образуют, однако способны внедряться между слоями графита

20.3 Окислительные свойства пероксидов





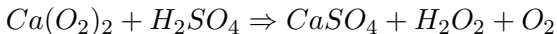
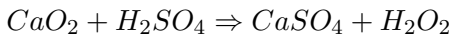
20.4 Щелочноземельные металлы с кислотой

Оксиды MO лучше всего получать прокаливанием карбонатов, другой путь – дегидратация гидроксидов при температуре красного каления. Оксид бериллия, как и другие халькогениды, имеет структуру вюрцита. Другие оксиды элементов этой группы имеют структуру $NaCl$.

Помимо оксидов MO для щелочноземельных элементов Ca , Sr и Ba известны также пероксиды MO_2 и имеются некоторые доказательства существования желтых надпероксидов $M(O_2)_2$. Сообщалось также о получении неочищенных озонидов $Ca(O_3)_2$ и $Ba(O_3)_2$. Как и в случае щелочных металлов, устойчивость пероксидов увеличивается с ростом электроположительности и размера атома.

Для бериллия пероксид неизвестен, безводный MgO_2 может быть получен только в жидком аммиаке, а реакции в водном растворе приводят к образованию различных гидратов пероксида; CaO_2 может быть получен дегидратацией $CaO_2 \cdot 8H_2O$, но не прямым окислением, в то время как SrO_2 может быть синтезирован непосредственно из простых веществ при повышенном давлении кислорода, а BaO_2 легко образуется на воз-

духе при 500°C :



Пероксид MgO_2 имеет структуру пирита, а пероксиды кальция, стронция и бария – структуру CaC_2

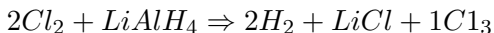
20.5 Химические свойства ЩЗМ

Стандартные электродные потенциалы всех металлов второй группы отрицательные и последовательно уменьшаются при переходе от бериллия к радю. Тем не менее бериллий и магний по свойствам значительно отличаются от щелочноземельных металлов, это обусловлено, в первую очередь, кинетическими факторами. Если щелочноземельные подобно щелочным металлам на воздухе быстро покрываются пленкой оксида и карбоната, то бериллий и магний долго сохраняют металлический блеск.

При комнатной температуре они устойчивы к действию кислорода и воды благодаря наличию тончайшей оксидной пленки.

Щелочноземельные металлы при нагревании в атмосфере водорода образуют солеподобные гидриды MH_2 – серые порошки, легко взаимодействующие с водой. При поджигании на воздухе гидриды сгорают, образуя оксиды, а с окислителями (ClO_3) образуют взрывчатые смеси. Термическая диссоциация гидридов начинается при температуре около 600°C . Магний вступает

в реакцию с водородом лишь при высоком давлении. При этом образуется гидрид (MgH_2), имеющий полимерное строение. Полимерное строение имеет и гидрид бериллия, который получают косвенным путем - взаимодействием безводного хлорида бериллия с гидридом или алюмогидридом лития в эфире:

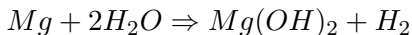


Взаимодействие металлов второй группы с углеродом приводит к образованию различных продуктов. Так, бериллий образует карбид $2C$ со структурой антифлюорита. Остальные металлы образуют карбиды состава MC_2 . Карбид $2C$ реагирует с водой с выделением метана, а $MC_2 (M \Rightarrow Mg, C, Sr,)$ - ацетилена. Для магния известен также карбид Mg_2C_3 с анионом состава $[C \Rightarrow C \Rightarrow C]^{4-}$, который образуется при прокаливании MgC_2 либо при нагревании Mg с пентаном при $650 - 700^\circ C$.

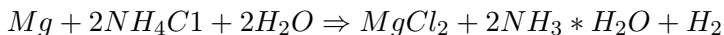
Бериллий не подвержен воздействию водяного пара даже при температуре красного каления, однако он легко растворяется в концентрированном растворе фторида или гидрофторида аммония вследствие образования прочного фторидного комплекса:



Магний реагирует с горячей водой и водяным паром:

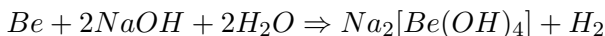


С растворами солей аммония - даже при комнатной температуре:



Все металлы второй группы легко растворяются в кислотах-неокислителях, но магний не реагирует с плавиковой кислотой из-за низкой растворимости MgF_2 .

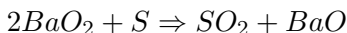
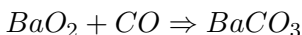
Концентрированная азотная кислота пассивирует бериллий. Магний и щелочноземельные металлы не взаимодействуют со щелочами, тогда как бериллий растворяется в них с образованием гидроксобериллатов:



Щелочноземельные металлы подобно натрию растворяются в жидком аммиаке с образованием синих растворов, содержащих сольватированные электроны. Из этих растворов можно выделить неустойчивые комплексные аммиакаты золотистого цвета состава $[M(NH_3)_6]$ (C, Sr, \dots), которые медленно разлагаются до соответствующих амидов:



Пероксиды SrO_2 , BaO_2 – окислители



Оксиды BeO и MgO теряют реакционную способность после прокаливании.

21 Билет 22. Растворы щелочных и щелочноземельных элементов в аммиаке и других растворителях

Щелочные металлы прекрасно растворяются в жидком аммиаке с образованием окрашенных растворов, цвет которых зависит от концентрации, и которые содержат сольватированные катионы металла и электроны.

Сольватированные электроны придают таким растворам синий цвет, который не зависит от природы щелочного металла. Однако эти электроны не могут свободно передвигаться, так как связаны с молекулами NH_3 , и поэтому электропроводность таких растворов оказывается низкой. При более высоких концентрациях металла электропроводность раствора сначала незначительно уменьшается, а затем резко возрастает и приближается к электропроводности металлов. Синяя окраска раствора сменяется на бронзовую.

Разбавленные растворы щелочных металлов в жидком NH_3 и в отсутствие кислорода существуют достаточно долго, однако при хранении распадаются.

Щелочные металлы образуют ярко-окрашенные растворы не только в жидком аммиаке, но и в других донорных растворителях, таких как амины или эфиры (тетрагидрофуран). Однако эти растворители в отличие от NH_3 гораздо хуже сольватируют электроны, поэтому они восстанавливают щелочной металл до

аниона - алкалида.

ЩЗМ растворяются в жидком аммиаке с образованием синих растворов, содержащих сольватированные электроны. Из этих растворов можно выделить неустойчивые комплексные аммиакаты золотистого цвета состава $[M(NH_3)_6](M \Rightarrow Ca, Sr, Ba)$, которые медленно разлагаются до соответствующих амидов:



21.1 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 1-й ГРУППЫ

В разбавленных водных растворах катионы щелочных металлов существуют в форме аквакомплексов. Они особенно устойчивы для лития, что связано с его малым радиусом и значительной долей ковалентности связи. Для тяжелых щелочных металлов гидраты не столь характерны. Известны аммиачные комплексы, например $[Li(NH_3)_4]^+$ и $[Na(NH_3)_4]^+$, устойчивость которых падает от *Li* к *Na*. Синтез этих соединений проводят в неводных средах. В настоящее время получено большое число комплексных соединений щелочных металлов с краун-эфирами - циклическими полиэфирами. Поскольку полости различных краун-эфиров отличаются по размеру, то для каждого щелочного металла можно подобрать краун-эфир с близким размером полости. Это позволяет избирательно связывать те или иные ионы. Комплексы ионов щелочных металлов с краун-эфирами имеют достаточно большие

размеры и являются гидрофобными, поэтому образуемые ими соли, несмотря на ионный характер связи, растворимы в органических растворителях.

21.2 Криптаты. Алкалиды и электриды

В последние годы большое внимание уделяется криптатам - комплексам щелочных металлов с N -, O -донорными полициклическими лигандами (криптандами) (криптаты — это не криптанды). По сравнению с краун-эфирами криптанды более эффективно окружают катион металла, проявляя при этом большую избирательность (селективность). Криптанды часто используют для выделения неустойчивых соединений, например озонида лития. Криптаты натрия и калия являются хорошими моделями биологических материалов для изучения транспорта ионов Na^+ и K^+ через клеточные мембраны.

21.3 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 2-й ГРУППЫ

Большинство солей бериллия, образованных сильными кислородсодержащими кислотами, кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов, в структуре которых присутствует ион $[(H_2O)_4]^{2+}$, т.е. координационное число равно 4.

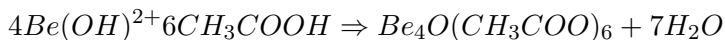
Процесс гидролиза сопровождается конденсацией и полимеризацией, наиболее устойчивыми являются

циклические тримеры.

Со временем раствор самоподкисляется за счет преращения части мостиковых гидроксильных групп в оксомостики $Be - O - Be$. Такие процессы называют в химии «старением». Если анион проявляет свойства лиганда, он также конкурирует с молекулами воды и гидроксид-ионами за место в координационной сфере металла. Например, это актуально для фторид-аниона.

В водном растворе ионы магния и кальция также гидратированны, их координационное число равно 6. Октаэдрическая координация установлена для $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ в ряде твердых кристаллогидратов.

Бериллий образует летучие комплексные соединения



Основной карбонат бериллия растворяется в водных растворах карбонатов щелочных металлов, особенно легко - в растворе карбоната аммония, который имеет слабощелочную реакцию: $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$. Это соединение является неустойчивым и при нагревании вновь дает осадок основного карбоната:

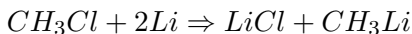


В отличие от бериллия карбонаты магния образуют комплексы лишь в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов: $K_2[Mg(CO_3)_2]$ и доломит $Ca[Mg(CO_3)_2]$.

Sr , Ba образуют комплексы с краун-эфирами и криптандами (аналогия с щелочными металлами)

21.4 Металлоорганические соединения (МОС)

- органические соединения, в молекулах которых существует связь атома металла с атомом/атомами углерода. Получение:

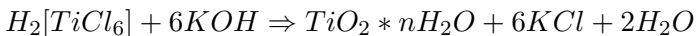
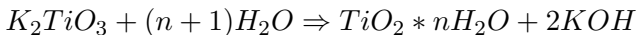


Литийорганические соединения типа RLi широко применяются в фармацевтической промышленности для получения разнообразных органических соединений. Смешанные магнийорганические соединения типа $RMgX$ где $X = Cl, Br$ или I , известны под названием «реактивы Гриньяра».

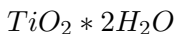
22 Билет 23.

Титановая кислота – гидроксосоединение титана, имеющее вид $TiO_2 * nH_2O$, где n варьирует от 1 до 8. Её получают, как правило, гидролизом различных соединений Ti (4): метатитаната калия, тетрагалогенидов,

комплексных галогенидов или солей титанила.



Титановая кислота существует в виде двух форм, ортотитановой и метатитановой кислот (также называемых альфа и бета), имеющих формулы

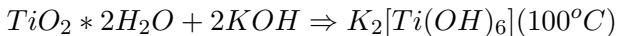
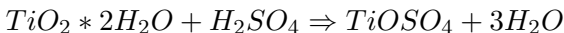


(или $Ti(OH)_4$) и $TiO_2 * H_2O$ (или $TiO(OH)_2$). Получение той или иной формы зависит от условий получения. При нагревании ортотитановой кислоты с отщеплением воды получается метатитановая кислота. Это происходит потому, что в ортоформе благодаря неподелённой электронной паре на кислороде молекулы титановой кислоты соединяются между собой через мостиковые ОН-группы (они называются ещё оль-группами, а сам процесс – оляцией).

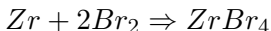
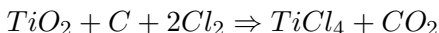
Получается структура вида $(HO)_3Ti-OH-Ti(OH)_4$, которая весьма неустойчива и легко теряет молекулу воды, образуя более устойчивую структуру $(HO)_3Ti-O-Ti(OH)_3$ (этот процесс называется оксоляцией). Именно такой вид соответствует метаформе титановой кислоты.

Орто- или альфа-форма титановой кислоты более активная химически: она реагирует с, например, серной кислотой с образованием сульфата титанила, и с

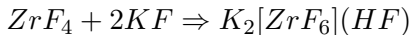
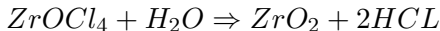
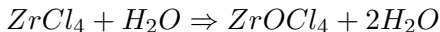
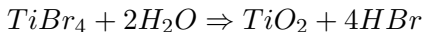
щёлочью с образованием комплекса. Бета-форма не растворяется ни в кислоте, ни в щёлочи.

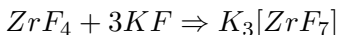
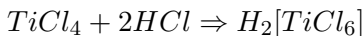


Существуют все возможные галогениды титана и циркония в с.о. +4. По свойствам они близки к галогенангидридам, т.е., к галогенидам неметаллов (из соединений титана только фторид построен по принципу ионных кристаллов). Получать эти галогениды можно как прямым синтезом, так и косвенным, например, из оксида с углем.

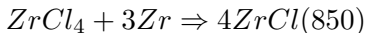
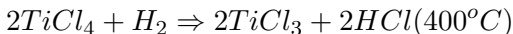
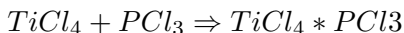


Эти вещества очень гигроскопичны, в водных растворах мало устойчивы, при взаимодействии с солями галогенводородных кислот или самими кислотами образуют комплексы.

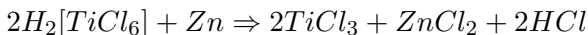




Также по некоторым свойствам относятся к кислотам Льюиса; растворимы в неполярных растворителях, способны к образованию соединений, имеющих не ионное строение (хоть и похожих на ионные по формуле) с формальными с.о.



Низшие галогениды наиболее устойчивы для титана: их можно получить восстановлением титана (например, водородом при температуре 650 градусов Цельсия или реакцией ниже). Тригалогениды циркония также получают восстановлением тетрагалогенидов при высокой температуре, при этом они легко разлагаются водой с выделением водорода. Все тригалогениды циркония и титана – сильные восстановители, при нагревании диспропорционируют на тетра- и дигалогениды.



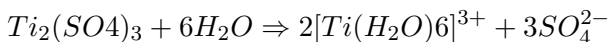
(ярко-красная окраска раствора)

Дихлорид титана можно получить восстановлением тетрахлорида при температуре 700 градусов Цельсия, а также термоллизом тригалогенида без доступа воздуха. При взаимодействии с хлоридами рубидия и цезия образует комплексы состава $(M)TiCl_3$ $(M)_2TiCl_4$.

В результате окисления кислородом воздуха бесцветный дихлорид сперва превращается в фиолетовое соединение титана(III), а затем – снова в бесцветное соединение титана(IV). Дигалогениды циркония при нагревании диспропорционируют на тетрагалогенид и свободный цирконий.

В степени окисления 4 титан почти не образует устойчивых комплексов, кроме $[TiHal_6]^{2-}$. В степени окисления +3 комплексы почти всегда октаэдрические ($[TiF_6]^{3-}$, $[TiCl_6]^{3-}$, $[Ti(CN)_6]^{3-}$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$), имеющие синюю или фиолетовую окраску.

Известны также комплексные соединения титана +2, например, $[TiCl_2(cp)_2]$.



23 Билет 24. Примеры и причины сходства свойств соединений бериллия и алюминия, лития и магния

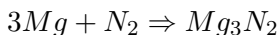
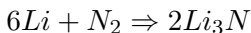
При движении вниз по группе в ПС радиус атома увеличивается, а вправо по периоду – уменьшается, поэтому у пар элементов, расположенных по диагонали в ПС близкий радиус атома. Сильнее всего *диагональное сходство* наблюдается у таких пар элементов как Li и Mg, и Be и Al.

23.1 Li и Mg

Ионные радиусы – 0,076 нм у *Li* и 0,072 у *Mg*. Мало-растворимые гидроксиды, карбонаты, фториды и фосфаты. Карбонаты легче разлагаются при нагревании по сравнению с карбонатами других элементов.

Ион лития очень легко хватает воду, соли всегда гидратированы. Похожая структура с водородными связями у $LiClO_4$ и $Mg(ClO_4)_2$: $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ легко заменяется на $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Оба металла также напрямую реагируют с молекулярным азотом:



И являются достаточно активными, чтобы реагировать с такими органическими «кислотами», как ацетилен и легкие спирты (метанол с магнием при нагревании до 200С, металлы с этанолом при комнатной температуре).

23.2 Be и Al

Тугоплавкие, пассивируются в кислотах-окислителях за счет оксидной пленки (оч прочной ваще жесьть). Амфотерность. Координационное число 4.

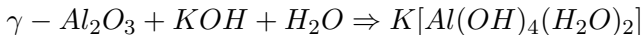
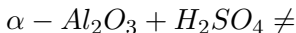
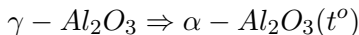
Похожие структуры боргидридов: спиральные структуры из BH_4M с BH_4 - мостиками. При гидролизе солей образуются OH - мостиковые структуры (красота на с. 217 первого тома Гринвуда).

24 Билет 25. Оксиды и гидроксиды алюминия. Алуминаты. Гидриды алюминия

24.1 Оксиды

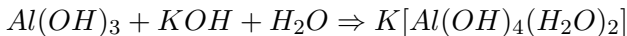
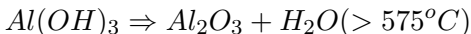
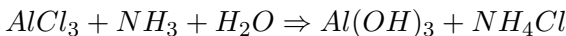
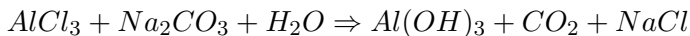
. Al_2O_3 - белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с концентрированными кислотами, щелочами в концентрированном растворе и при спекании. Имеет 2 модификации:

$\alpha - Al_2O_3$, $\gamma - Al_2O_3$. $\alpha - Al_2O_3$ - корунд, глинозем



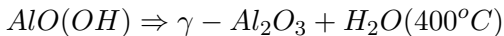
24.2 Гидроксиды

. $Al(OH)_3$ - белое студенистое вещество, плохо растворимое в воде, термически неустойчивое. Не реагирует с гидратом аммиака, хлоридом аммония, диоксидами углерода и серы, сероводородом. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами в растворе и при спекании. $\alpha - Al(OH)_3$ - байерит (моноклинный) $\gamma - Al(OH)_3$ - гиббсит (гидраргиллит) (тригональный)



$AlO(OH)$ - метагидроксид алюминия. Белый, при нагревании разлагается. По сравнению с $Al(OH)_3$ обладает меньшей реакционной способностью. Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. $\alpha - AlO(OH)$ - диаспор $\gamma - AlO(OH)$

- бёмит



24.3 Алюминаты

$NaAlO_2$ - диоксоалюминат(III) натрия. Белый, плавится без разложения. Полностью разлагается водой, в сильнощелочной среде переходит в $Na[Al(OH)_4]$. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена.

$Na_3[AlF_6]$ - гексафтороалюминат(III) натрия. Криолит. Белый, при нагревании плавится и разлагается. Очень плохо растворяется в воде. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака.

$Na[Al(OH)_4]$ - тетрагидроксоалюминат(III) натрия. В свободном виде не выделен. Существует при комнатной температуре в концентрированном растворе гидроксида натрия. При нагревании состав аниона усложняется. При кристаллизации выделены $Na_4[Al(OH)_7]$,

$Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]$ и $Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]$. Разлагается при разбавлении раствора водой и обработке кислотами. Реагирует с карбонатом аммония, хлоридом алюминия.

$Li[AlH_4]$ - тетрагидроалюминат(III) лития. Алюмогидрид (аланат) лития. Белый, разлагается при нагревании. Реакционноспособный, окисляется O_2 воздуха. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, хлоридами неметаллов.

24.4 Гидриды алюминия

$Li[AlH_4]$ описание выше.

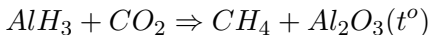
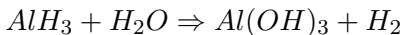
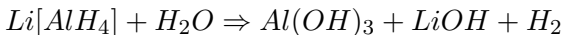
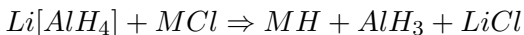
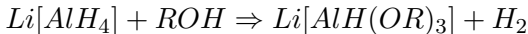
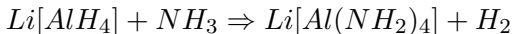
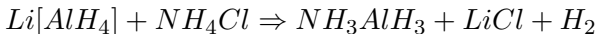
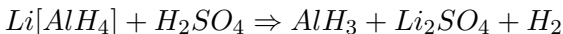
AlH_3 - бесцветное или белое твёрдое вещество, имеющее полимерную молекулярную структуру:

$(AlH_3)_n$. Очень сильный восстановитель.

Получение:



Свойства:



25 Билет 26. Лантаниды и актиниды. Характерные координационные числа и степени окисления в соединениях

Лантан и актиний покрываются оксидной пленкой на воздухе. Реагируют с водой до щелочей.

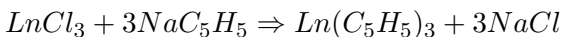
Актиний сопутствует урановым рудам, лантан встречается в минералах (монацит – $(Ce, La, Nd, Th)[PO_4]$, бастнезит – $(Ce, La, Y)CO_3F$).

Вниз по группе увеличиваются радиус катиона, способность к диссоциации и усиливаются основные свойства.

25.1 Комплексы

обычно неустойчивы, координационные числа от 6 до 12.

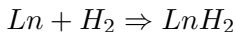
Расположение лигандов определяется оптимальным электростатическим взаимодействием $M - L$. Наиболее стабильны «стереонасыщенные» комплексы лантанидов, в особенности хелатные



$[La(acac)_3(OH_2)_2]$ – к. ч. = 8 – (водно-оксалатно-ацетатный комплекс)

25.2 Соединения лантанидов

Гидриды:

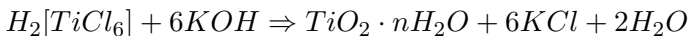
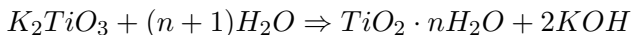


(300-350С) – черные, реакционноспособные, высокопроводящие твердые вещества. При высоком давлении можно получить LnH_3 (кроме гидридов европия и иттербия, для которых в наибольшей степени характерна $CO + 3$).

В кристаллических гидроксидах $Ln(OH)_3$ к.ч.=9. (получают гидротермальным старением)

26 Билет 27. Процессы полимеризации гидроксосоединений титана (оляция и оксоляция). Галогениды и оксогалогениды титана и циркония. Комплексные соединения титана.

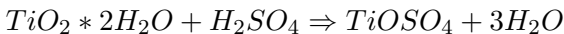
Титановая кислота – гидроксосоединение титана, имеющее вид $TiO_2 \cdot nH_2O$, где n варьирует от 1 до 8. Её получают, как правило, гидролизом различных соединений $Ti(IV)$: метатитаната калия, тетрагалогенидов, комплексных галогенидов или солей титанила.



Титановая кислота существует в виде двух форм, ортотитановой и метатитановой кислот (также называемых альфа и бета), имеющих формулы ($TiO_2 \cdot 2H_2O$ ($Ti(OH)_4$) и $TiO_2 \cdot H_2O$ ($Ti(OH)_3$)). Получение той или иной формы зависит от условий получения. При нагревании ортотитановой кислоты с отщеплением воды получается метатитановая кислота.

Это происходит потому, что в ортоформе благодаря неподелённой электронной паре на кислороде молекулы титановой кислоты соединяются между собой через мостиковые $ОН$ -группы (они называются ещё ол-группами, а сам процесс – оляцией). Получается структура вида $(HO)_3Ti - OH - Ti(OH)_4$, которая весьма неустойчива и легко теряет молекулу воды, образуя более устойчивую структуру $(HO)_3Ti - O - Ti(OH)_3$ (этот процесс называется оксоляцией). Именно такой вид соответствует метаформе титановой кислоты.

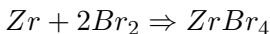
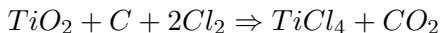
Орто- или альфа-форма титановой кислоты более активная химически: она реагирует с, например, серной кислотой с образованием сульфата титанила, и с щёлочью с образованием комплекса. Бета-форма не растворяется ни в кислоте, ни в щёлочи.



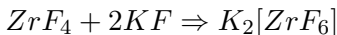
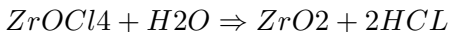
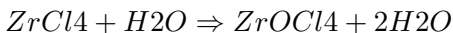
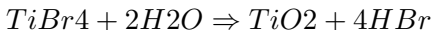
(при нагревании до 100 градусов)

Существуют все возможные галогениды титана и циркония в с.о. +4. По свойствам они близки к гало-

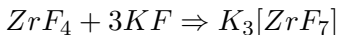
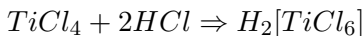
генангидридам, т.е., к галогенидам неметаллов (из соединений титана только фторид построен по принципу ионных кристаллов). Получать эти галогениды можно как прямым синтезом, так и косвенным, например, из оксида.



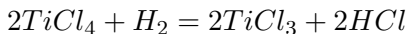
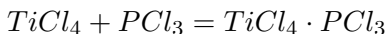
Эти вещества очень гигроскопичны, в водных растворах мало устойчивы, при взаимодействии с солями галогенводородных кислот или самими кислотами образуют комплексы.



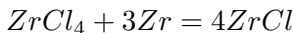
среда HF



Также по некоторым свойствам относятся к кислотам Льюиса; растворимы в неполярных растворителях, способны к образованию соединений, имеющих не ионное строение (хоть и похожих на ионные по формуле) с формальными с.о.

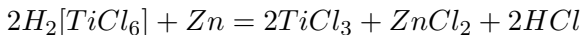


(400 градусов Цельсия)



(850 градусов Цельсия)

Низшие галогениды наиболее устойчивы для титана: их можно получить восстановлением титана(4) (например, водородом при температуре 650 градусов Цельсия или реакцией ниже). Тригалогениды циркония также получают восстановлением тетрагалогенидов при высокой температуре, при этом они легко разлагаются водой с выделением водорода. Все тригалогениды циркония и титана – сильные восстановители, при нагревании диспропорционируют на тетра- и дигалогениды.



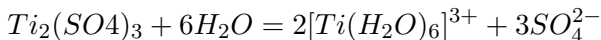
(ярко-красная окраска раствора)

Дихлорид титана можно получить восстановлением тетрахлорида при температуре 700 градусов Цельсия, а также термоллизом тригалогенида без доступа воздуха. При взаимодействии с хлоридами рубидия и цезия образует комплексы состава $(M)TiCl_3$ $(M)_2TiCl_4$. В результате окисления кислородом воздуха бесцветный дихлорид сперва превращается в фиолетовое соединение титана(3), а затем – снова в бесцветное соединение титана(4).

Дигалогениды циркония при нагревании диспропорционируют на тетрагалогенид и свободный цирконий.

В степени окисления 4 титан почти не образует устойчивых комплексов, кроме $[TiHal_6]^{2-}$. В степени окисления +3 комплексы почти всегда октаэдрические ($[TiF_6]^{3-}$, $[TiCl_6]^{3-}$, $[Ti(CN)_6]^{3-}$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$), имеющие синюю или фиолетовую окраску.

Известны также комплексные соединения титана +2, например, $[TiCl_2(cp)_2]$.

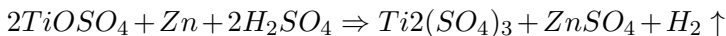


27 Билет 28

27.1 Титан

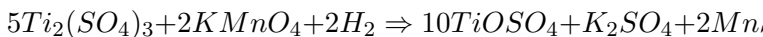
Низшие оксиды и галогениды титана получают твердофазно. Дихлорид титана образуется в результате диспропорционирования трихлорида титана при высоких

температурах. При действии на соли титанила цинком в кислой среде образуется фиолетовый раствор, содержащий ионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

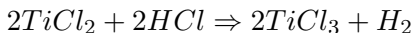


При действии на него щелочи выпадает темно-бурый осадок $Ti(OH)_3$. Он не растворяется в щелочах, то есть проявляет основные свойства. Для титана (III) характерны лабильные октаэдрические комплексы ($K_3[Ti(C_2O_4)_3]$, $K_3[TiCl_6]$), которые в водном растворе частично замещают лиганды на молекулы воды.

Соединения титана (III) – сильные восстановители, причем их восстановительная активность возрастает при увеличении pH. Сульфат титана(III) обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия



Соединения титана (II) вследствие высокой восстановительной активности разлагают воду с выделением водорода



27.2 Ниобий

Низшие степени окисления стабилизируются за счет перекрывания d-орбиталей, то есть путем образования связей металл-металл. NbO получается восстанов-

лением из NbO_2 . NbO не взаимодействует с кислотами, тк имеет прочную структуру из-за близости связи $Nb - Nb$.

27.3 Молибден

Молибден в степени окисления +2 образует кластеры. Низшие галогениды молибдена имеют кластерное строение, по мере понижения степени окисления металла кратность связи в них возрастает. При взаимодействии молибдена с фосгеном образуются желтые кристаллы, которые формально можно назвать дихлоридом молибдена



Дихлорид молибдена нерастворим в воде, но может быть переведен в раствор действием конц. HCl .

28 Билет 29. Степени окисления ванадия и их устойчивость в зависимости от pH

Для ванадия известны все степени окисления от -3 до +5. Из них в кислородных соединениях наиболее устойчива степень окисления +4 (в кислой среде) и +5 (в нейтральной и щелочной средах). Галогенидные лиганды часто стабилизируют степени окисления +2, +3.

V_2O_5 - слаб. о-ль, раств в кислотах и щелочах. Амфотерен, преобл.кислые св-ва

Соед. $V(IV)$ - в основном оксосоли - ванадилы. Способны окисляться до +5.

Соед. $V(V)$ - при $pH > 13$ преобл. VO_4^{3-} (бесцв.), при $pH = 4.5$ метаванадат VO_3^-

Пентагалогениды - бесцветные, известен только фторид. Пентахлорид ванадия не существует, а из тетрагалоидов известны все кроме иодида. Тетрахлорид при температуре 300 градусов переходит в трихлорид, а при 500 в дихлорид, что оказывается невозможным в кислородных соединениях. Степени окисления 0 и -1 реализуются в комплексах с пи- акцепторными лигандами, например, в карбонилах $x(O)_y$.

Оксид ванадия VO при нагревании легко окисляется на воздухе до высших оксидов. V_2O_3 термически устойчив, не разлагается при температуре белого каления. При нагревании на воздухе окисляется до VO_2 (350 градусов) и V_2O_5 (500). Полное разложение V_2O_5 происходит при температуре 700 градусов.

Как правило, в водных растворах в кислой среде наиболее устойчивы соединения ванадия IV, а в щелочной - ванадаты V.

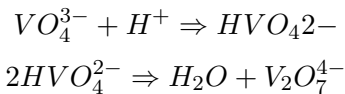
Водные растворы солей ванадия II даже при подкислении медленно разлагаются с выделением кислорода, но сохраняются над амальгамированным цинком. $2VSO_4 + H_2SO_4 \Rightarrow V_2(SO_4)_3 + H_2$ Устойчивость к окислению иона V^{2+} усиливается в присутствии анионов, образующих с ним комплексные соединения. Не-

сколько более устойчивы к окислению соли Туттона. Соединения ванадия III неустойчивы к окислению в водных растворах, поглощают кислород и медленно окисляются до производных ванадия IV. Присутствующий в водных растворах катион $[V(H_2O)_6]^{3+}$ устойчив лишь в сильноокислых средах. Ванадаты IV (ванадиты) устойчивы в щелочной среде и легко окисляются на воздухе. Высшая степень окисления ванадия V наиболее устойчива в щелочной среде.

29 Билет 30. Изополисоединения ванадия. Зависимость состава ионов от pH среды

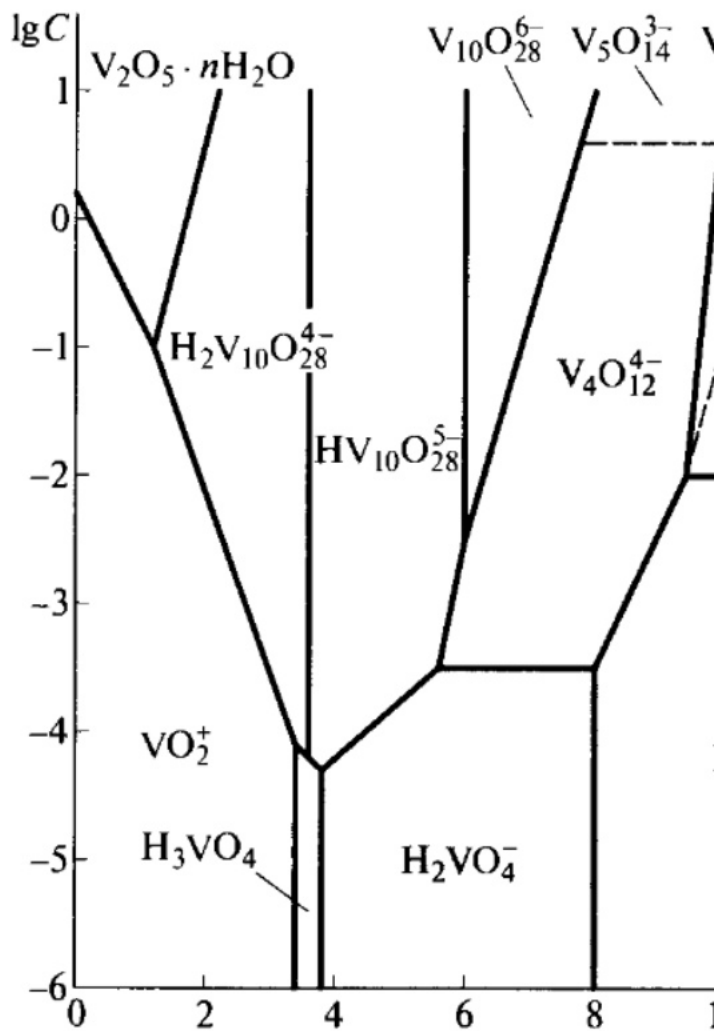
В щелочной среде преобладает тетраэдрический мономерный ион VO_4^{3-}

При подкислении раствора он протонируется и имеет возможность дегидратироваться, которой успешно пользуется:



При дальнейшем подкислении раствора история повторяется и образуются анионы $V_3O_{10}^{5-}$, $V_4O_{12}^{4-}$...

С момента, когда атомов ванадия в анионе становится больше трех, эти анионы начинают иметь циклическую структуру, т.е. тетраэдры, соединенные через одну из вершин, замыкаются в цикл.



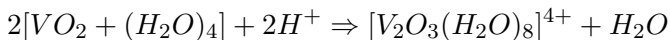
Очевидно, что циклические оксоанионы стабильнее линейных, поэтому они начинают преобладать уже при $pH=10$ и концентрации ванадия выше $0.01M$.

При смещении pH в сторону нейтральной и слабокислой сред начинает преобладать декаванадат $V_{10}O_{28}^{6-}$ или его протонированные формы. Он состоит уже из октаэдров VO_6 , связанных общими ребрами в высоко симметричную структуру.

После дальнейшего подкисления системы симметричный каркас анионов преобразуется в линейную структуру между связанными ребрами октаэдрами.

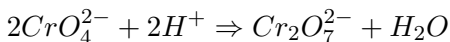
Такое обилие связей $V-OH$ делает все менее стабильным, от чего происходит депротонирование и образование коллоидов состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$, которые не относятся к изополисоединениям.

Это ион VO^{2+} , традиционно встречающийся в растворах с pH меньше двух. В сильноокислых средах (конц серная кислота) происходит димеризация:

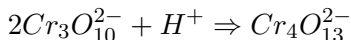
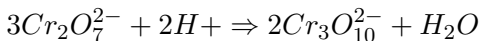


В среде концентрированной азотной кислоты можно получить даже ион VO^{3+}

30 Билет 31. Изо- и гетерополисоединения элементов 6 группы



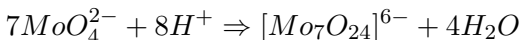
Хромат - мономер изополисоединений хрома. Кислородные тетраэдры объединяются общими вершинами при дальнейшем подкислении дихромата:



Полимеризация происходит до состояния гидратированного оксида $CrO_3 \cdot nH_2O$ красного цвета.

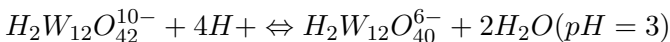
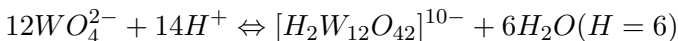
У молибдена и вольфрама дела обстоят чуть веселее из-за того, что мономер - октаэдр MoO_6/WO_6 и возможностей для образования ненапряженных замкнутых структур больше.

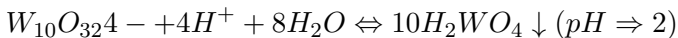
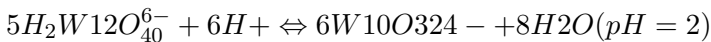
В сильнощелочной среде основной ион молибдена MoO_4^{2-} , который при подкислении превращается в гептамолибдат $[Mo_7O_{24}]^{6-}$:



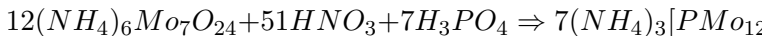
Этот анион легко осаждается в присутствии натрия или аммония, соли которых являются чувствительным реагентом на фосфат. При pH=4 образуется октамолибдат $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

У вольфрама все тоже начинается с тетраэдрического WO_4^{2-} , но заканчивается на додекавольфрама-те, структура которого чуть более конденсированная:

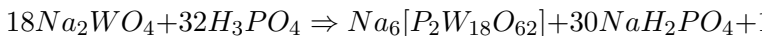




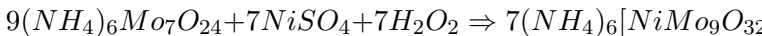
Анионы Кеггна:



Обе реакции используются для качественного определения анионов (фосфата и силиката) в следовых количествах Анионы Даусона (по факту, удвоение анионов Кеггна):



Анионы Андерсона:

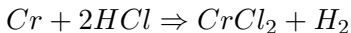


Аналогично для Mn^{4+} , анионы Андерсона позволяют стабилизировать металлы с неустойчивыми степенями окисления в растворе.

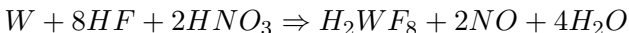
31 Билет 32. Соединения низших степеней окисления элементов 6 группы. Соединения хрома в нулевой и отрицательных степенях окисления, молибденовые сини и вольфрамовые бронзы

- Химическая активность простых веществ уменьшается вниз по группе. Однако, при умеренных t все 3 металла устойчивы к коррозии благодаря тонкой защитной пленке оксида Cr_2O_3 со структурой корунда.
- При нагревании металлы реагируют:
 - с кислородом, образуя оксиды Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 ;
 - с хлором ($CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6) и другими галогенами;
 - с серой (Cr_2S_3 ; молибден и вольфрам MS_2 , азотом, фосфором и многими неметаллами, образуя бинарные соединения. (как правило, с неметаллами Mo и W окисляются до $+6$; Cr – до $+3$).
- Хром, в отличие от тяжелых металлов, растворяется в кислотах-неокислителях (при комнатной t не реагирует, в HNO_3 конц пассивирует, т. е. утрачивает способность взаимодействовать

с разбавленными кислотами)

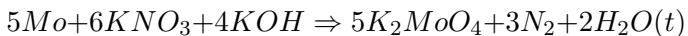


- Молибден и вольфрам более устойчивы к действию кислот, чем хром. (с кислотами-неокислителями не реагируют)



(только эта смесь переводит в p-p)

- В отличие от вольфрама, молибден хорошо растворим в горячих конц. p-рах азотной или серной кислот.
- Все три металла могут быть окислены при сплавлении в щелочном расплаве:



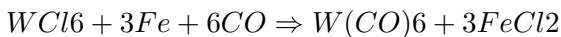
- Гидриды неустойчивы и образуются только при высоких давлениях водорода. Для хрома известен CrH , что согласуется с общей закономерностью уменьшения устойчивости гидридов d-металлов при движении в периодах слева направо и в группах сверху вниз.

Соединения молибдена и вольфрама в низких степенях окисления содержат связи металл-металл, т.е.

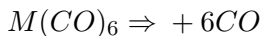
являются кластерами. Кратность связи металл-металл в них возрастает с увеличением числа d-электронов, то есть по мере понижения степени окисления металла. Наиболее известны октаэдрические кластеры. Так, дихлорид молибдена $MoCl_2$ содержит группировки $[Mo_6Cl_8]$ его строение описывает формула $[Mo_6Cl_8]Cl_4$. Лиганды, входящие в состав кластерного иона, связаны намного прочнее внешних, поэтому при действии спиртового раствора нитрата серебра удастся осадить лишь одну треть всех атомов хлора.

Связи металл-металл найдены и в некоторых соединениях хрома(II), например карбоксилатах. В низших степенях окисления (-4,-2,-1,0) Cr, Mo, W образуют соединения с π -акцепторными лигандами

Гексакарбонилы $M(CO)_6$ – бесцветные летучие кристаллические вещества, имеющие молекулярное строение; ядовиты; молекулы диамагнитны и имеют форму октаэдра, в центре которого находится атом металла. Получают из галогенидов: 200С;



При температуре выше 200С разлагаются:



Гексакарбонил вольфрама катализирует метатезис олефинов.

Образование связи $Cr - Cr$ по методу молекулярных орбиталей: Для простоты рассмотрим взаимодействие двух фрагментов молекулы состава $Cr(CH_3COO)_2$

каждый из которых имеет форму плоского квадрата, что видно из соответствующего расщепления исходных орбиталей хрома.

Из пяти d-орбиталей каждого фрагмента четыре идут на образование связи $Cr - Cr$, а одна - на образование σ -связи с молекулой воды. Из восьми d-орбиталей, предоставленных в общее пользование двумя атомами хрома, образуются восемь молекулярных орбиталей - две из них σ -типа, четыре - π типа и две - Δ -типа. Электронами заполнены четыре связывающие МО, что обуславливает образование четырехкратной связи $Cr - Cr$. Аналогичную структуру имеет и ацетат молибдена(II), образующийся при действии на гексакarbонил молибдена $Mo(CO)_6$ ледяной уксусной кислотой.

Помимо ацетатов получены и другие карбоксилаты хрома(II) и молибдена(II). Все они - биядерные кластеры. При частичной дегидратации двойной соли состава $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ со структурой шенита образуется диамагнитный фиолетовый порошок $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, который построен из анионов, аналогичных ацетату хрома(II), где роль мостиковых лигандов выполняют сульфатные группы: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$.

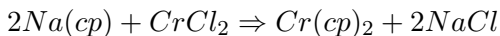
Кластерное строение имеет и биядерный карбонат $Mg_2[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2]$ (связь $Cr - Cr$ 0,222 нм).

Благодаря кластерному строению ацетат хрома(II) гораздо более устойчив к окислению, чем простые соли хрома(II), и в сухом виде может некоторое время храниться на воздухе. В качестве исходного вещества

ацетат хрома(II) используют для синтеза других соединений хрома в степени окисления +2.

В ареновых комплексах - хромоцене $Cr(cp)_2$ и дибензолхроме $Cr(C_6H_6)_2$ - атом металла находится между двумя параллельно расположенными циклическими молекулами лиганда. Структуры таких соединений получили название «сэндвичевых». Связь металл-лиганд осуществляется не только за счет перекрывания заполненных молекулярных орбиталей лиганда с незаполненными атомными орбиталями хрома, но и за счет взаимодействия атомных орбиталей хрома с вакантными молекулярными орбиталями лиганда. Это объясняет высокую прочность химической связи и термодинамическую устойчивость металлоценов.

Хромоцен $Cr(cp)_2$ получают взаимодействием хлорида хрома и натриевого производного циклопентадиена в тетрагидрофуране:

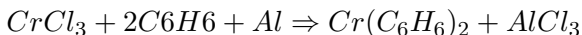


Из раствора вещество выделяется в форме красных кристаллов, изоморфных ферроцену, но в отличие от него парамагнитных и легко окисляющихся на воздухе. При действии тетрагидробората натрия хромоцен превращается в желтый гидридный комплекс $Cr(cp)_2H_2$ с клинообразной сэндвичевой структурой

При низкотемпературном фотохимическом разложении образуются неустойчивые мономерные молибдо- и вольфрамоцены $M(cp)_2$, которые при температуре

выше 10 К превращаются в красно-коричневые полимеры $[M(cp)_2]_n$

Среди металлоценов наиболее устойчив дибензолхром $Cr(cp)_2$ - кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, образующееся при взаимодействии безводного хлорида хрома(III) с бензолом в присутствии катализатора $AlCl_3$ и алюминиевой пудры, необходимой для восстановления хрома и связывания хлорид-ионов:



Дибензолхром хорошо растворяется в органических растворителях, легко возгоняется, а при нагревании разлагается с выделением хрома, что используется для получения металлических покрытий. Аналогичным образом получают кристаллические комплексы: зеленый $Mo(C_6H_6)_2$ и желто-зеленый $W(C_6H_6)_2$. Комплексы металлов шестой группы с бензолом изоэлектронны ферроцену, но менее устойчивы.

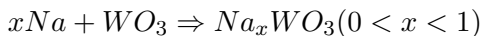
Димерные ионы $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$, в которых степень окисления металла равна -1, образуются при восстановлении гексакарбониллов $M(CO)_6$ борогидридом $NaBH_4$ в жидком аммиаке. При попадании в воду связь металл-металл разрывается, но димерные частицы сохраняются благодаря появлению мостикового гидрида. В гидриде два атома металла соединены трехцентровой двух-электронной связью $M - H - M$. Восстановление гексакарбониллов $M(CO)_6$ металлическим натрием в жидком аммиаке приводит к образованию анионных карбонильных комплексов, в которых атом металла нахо-

дится в отрицательных степенях окисления: $Na_2[Cr_2(CO)_4]$ и $Na_4[Cr_4(CO)_4]$.

Молибденовая синь образуется в виде коллоидального раствора при частичном восстановлении молибденовой кислоты или молибдатов или при осторожном окислении соединений молибдена низшей валентности (действием восстановителей, например, SO_2 , H_2S , Zn , глюкоза). Под названием «молибденовая синь» объединяют различные соединения, в которых Mo находится в степени окисления между +5 и +6. Испарение такого золя дает черный осадок, а коагуляция под действием электролитов ведет к образованию темно-синего порошка. Из коллоидных растворов молибденовая синь легко адсорбируется растительными и животными волокнами, окрашивая их в синий цвет. Реакции образования молибденовой сини широко применяются в аналитической химии.

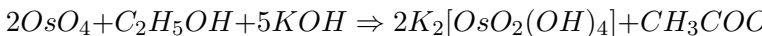
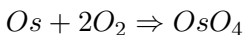
Вольфрамовые бронзы (например, Na_xWO_3) – хорошо кристаллизующиеся вещества, которые используются как полупроводниковые материалы. В зависимости от состава окраска вольфрамовых бронз может быть различной, например сине-фиолетовой, красной или желтой

Они представляют собой вольфраматы щелочных и щелочно-земельных металлов. Простейшая схема получения

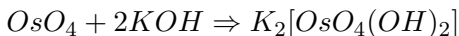


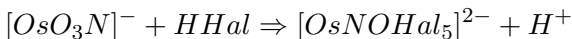
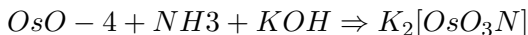
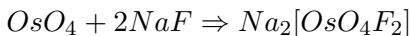
32 Билет 34.Элементы 8 группы в высших степенях окисления

Вопреки ожиданиям, степень окисления +8 для железа так и не была точно зафиксирована, хотя попытки и предпринимались, в отличие от рутения и осмия, для которых известны, например, оксиды RuO_4 (жёлто-оранжевые кристаллы) и OsO_4 (жёлто-коричневые кристаллы) – оба легко возгоняются и являются достаточно сильными окислителями. Степени окисления +7 и +6 для этих двух элементов проявляются достаточно редко и в весьма специфических соединениях. Существуют, например, аналоги ферратов для рутения.

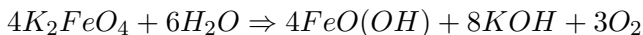
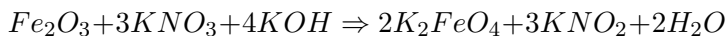
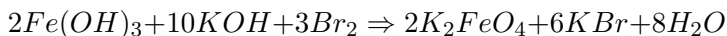


Для осмия существует также ряд соединений, в которых он проявляет степень окисления +8, в основном, это комплексы. Иногда окислительная способность осмия в таких соединениях настолько велика, что он способен к внутримолекулярным ОВР.

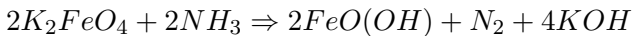
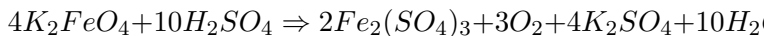




Соединения железа в степени окисления +6, как правило, стабильны только в щелочной среде; как правило, такая с.о. проявляется в ферратах состава (ЩМ)2FeO4 и (ЩЗМ)FeO4. Существует несколько способов получения ферратов, например прокаливанием или окислением соединений железа +3 с различными реагентами.

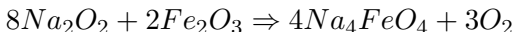


Окраска ферратов, как правило, малиново-красная или фиолетово-красная, строение феррат-иона тетраэдрическое, связи железо-кислород преимущественно ковалентные (как в манганатах и сульфатах). Ферраты – достаточно сильные окислители.

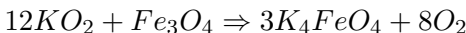


Кроме ферратов +6 существуют и малоустойчивые ферраты +4 и +5; в водном растворе они могут диспропорционировать на соединения железа +6 и +3.

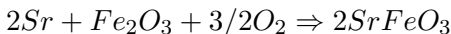
Также существуют, например, фторпроизводные железа +4 и +5, но все они неустойчивы.



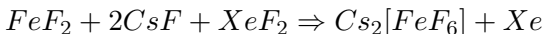
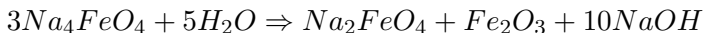
(800 градусов Цельсия)



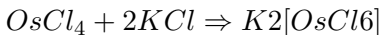
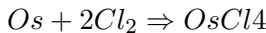
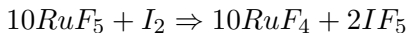
(900 градусов Цельсия)

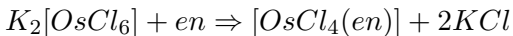


(900 градусов Цельсия)

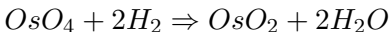


Для рутения и осмия степень окисления +4 более характерна, чем для железа. Существуют галогениды RuF_4 , $RuCl_4$, OsF_4 , $OsBr_4$. Получать их можно как прямым синтезом, так и восстановлением соединений в более высоких с.о. Также эти элементы в данной степени окисления способны к образованию галогенокомплексов.

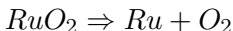




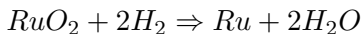
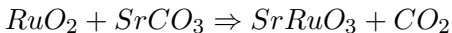
Из кислородных соединений рутения и осмия в с.о. +4 наиболее известны оксиды – синий RuO_2 и светло-коричневый OsO_2 – это кристаллические вещества, нерастворимые в воде. Получаются либо прямым синтезом, либо восстановлением соединений с более высокими степенями окисления (например, оксидов в с.о. +8).



Оксид рутения +4 разлагается при значительном нагревании, растворяется в концентрированной соляной кислоте, реагирует с карбонатом стронция, восстанавливается водородом.



(950-1250 градусов Цельсия)



(300 градусов Цельсия)

В целом, элементы восьмой группы куда охотнее проявляют низшие степени окисления (+3, +2, 0), чем высшие (+8, +7, +6, +5, +4).

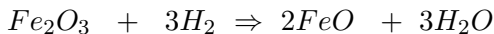
33 Билет 35. Оксиды и гидроксиды железа.

33.1 Оксид железа (II)

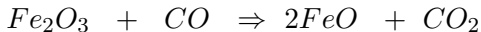
Оксид железа (II) – это твердое, нерастворимое в воде вещество черного цвета.

Оксид железа (II) можно получить различными методами:

- Частичным восстановлением оксида железа (III).
 - Например, частичным восстановлением оксида железа (III) водородом:



- Или частичным восстановлением оксида железа (III) угарным газом:



- Еще один пример: восстановление оксида железа (III) железом:

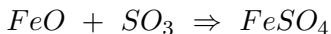


- Разложение гидроксида железа (II) при нагревании:

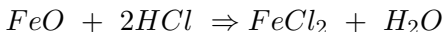


Химические свойства. Оксид железа (II) - типичный основный оксид.

- При взаимодействии оксида железа (II) с кислотными оксидами образуются соли. Например, оксид железа (II) взаимодействует с оксидом серы (VI):

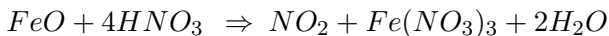


- Оксид железа (II) взаимодействует с растворимыми кислотами. При этом также образуются соответствующие соли. Например, оксид железа (II) взаимодействует с соляной кислотой:

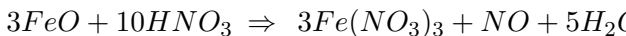


- Оксид железа (II) не взаимодействует с водой.
- Оксид железа (II) малоустойчив, и легко окисляется до соединений железа (III).

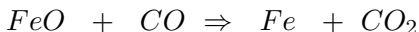
– Например, при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой образуются нитрат железа (III), оксид азота (IV) и вода:



– При взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образуется оксид азота (II). Реакция идет при нагревании:



- Оксид железа (II) проявляет слабые окислительные свойства. Например, оксид железа (II) реагирует с угарным газом при нагревании:

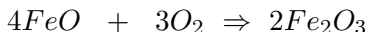


33.2 Оксид железа (III)

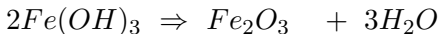
Оксид железа (III) – это твердое, нерастворимое в воде вещество красно-коричневого цвета.

Оксид железа (III) можно получить различными методами:

- Окисление оксида железа (II) кислородом.



- Разложение гидроксида железа (III) при нагревании:

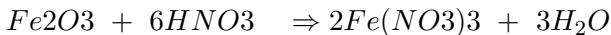


33.2.1 Химические свойства

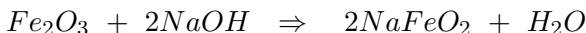
Оксид железа (III) – амфотерный.

- При взаимодействии оксида железа (III) с кислотными оксидами и кислотами образуются соли.

Например, оксид железа (III) взаимодействует с азотной кислотой:



- Оксид железа (III) взаимодействует с щелочами и основными оксидами. Реакция протекает в расплаве, при этом образуется соответствующая соль (феррит). Например, оксид железа (III) взаимодействует с гидроксидом натрия:



- Оксид железа (III) не взаимодействует с водой.
- Оксид железа (III) окисляется сильными окислителями до соединений железа (VI).

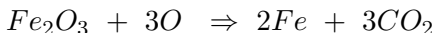
– Например, хлорат калия в щелочной среде окисляет оксид железа (III) до феррата:



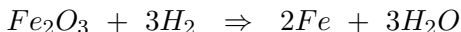
– Нитраты и нитриты в щелочной среде также окисляют оксид железа (III):



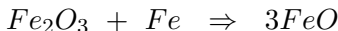
- Оксид железа (III) проявляет окислительные свойства.
- Например, оксид железа (III) реагирует с угарным газом при нагревании. При этом возможно восстановление как до чистого железа, так и до оксида железа (II):



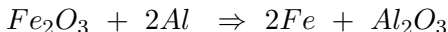
- Также оксид железа (III) восстанавливается водородом:



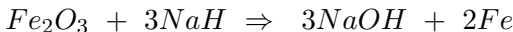
- Железом можно восстановить оксид железа только до оксида железа (II):



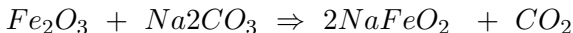
- Оксид железа (III) реагирует с более активными металлами. Например, с алюминием (алюмоотермия):



- Оксид железа (III) реагирует также с некоторыми другими сильными восстановителями. Например, с гидридом натрия:



- Оксид железа (III) – твердый, нелетучий и амфотерный. А следовательно, он вытесняет более летучие оксиды (как правило, углекислый газ) из солей при сплавлении. Например, из карбоната натрия:



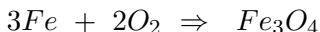
33.3 Оксид железа (II, III)

Оксид железа (II, III) (железная окалина, магнетит) – это твердое, нерастворимое в воде вещество черного цвета.

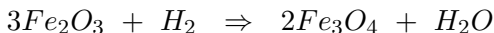
33.3.1 Способы получения

Оксид железа (II, III) можно получить различными методами:

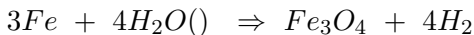
- Горение железа на воздухе:



- Частичное восстановление оксида железа (III) водородом или угарным газом:



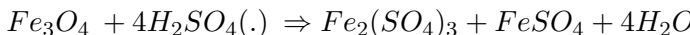
- При высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой, образуя двойной оксид железа (II, III):



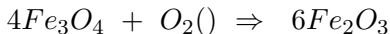
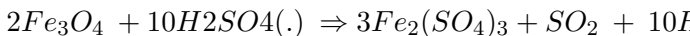
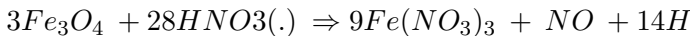
33.3.2 Химические свойства

Свойства оксида железа (II, III) определяются свойствами двух оксидов, из которых он состоит: основного оксида железа (II) и амфотерного оксида железа (III).

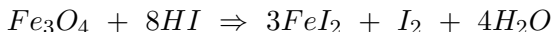
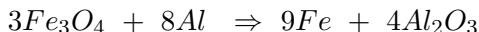
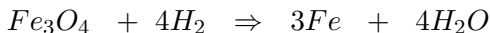
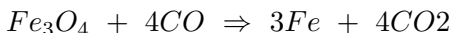
- При взаимодействии оксида железа (II, III) с кислотными оксидами и кислотами образуются соли железа (II) и железа (III).



- Оксид железа (II, III) взаимодействует с сильными кислотами-окислителями (серной-концентрированной и азотной).



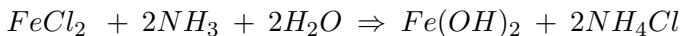
- Оксид железа (II, III) не взаимодействует с водой.
- Оксид железа (II, III) окисляется сильными окислителями до соединений железа (VI), как и прочие оксиды железа
- Железная окалина проявляет окислительные свойства.
а) Например, оксид железа (II, III) реагирует с угарным газом при нагревании. При этом возможно восстановление как до чистого железа, так и до оксида железа (II):



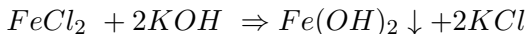
33.4 Гидроксид железа (II)

33.4.1 Способы получения

- Гидроксид железа (II) можно получить действием раствора аммиака на соли железа (II).

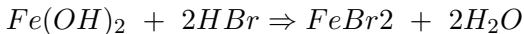
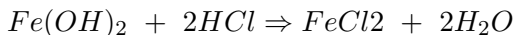
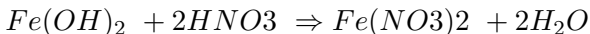


- Гидроксид железа (II) можно получить действием щелочи на соли железа (II).

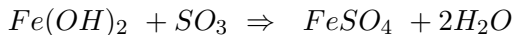


33.4.2 Химические свойства

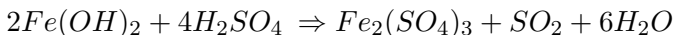
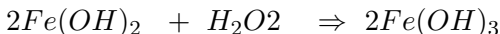
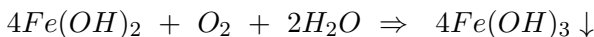
- Гидроксид железа (II) проявляет основные свойства, а именно реагирует с кислотами. При этом образуются соответствующие соли.



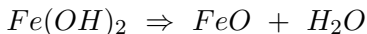
- Гидроксид железа (II) взаимодействует с кислотными оксидами сильных кислот.



- Гидроксид железа (II) проявляет сильные восстановительные свойства, и реагирует с окислителями. При этом образуются соединения железа (III).

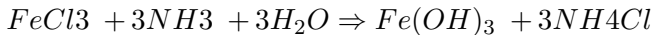


4. Гидроксид железа (II) разлагается при нагревании:

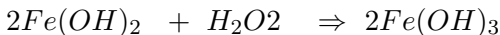
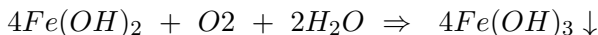


Гидроксид железа (III) Способы получения.

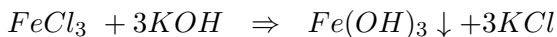
- Гидроксид железа (III) можно получить действием раствора аммиака на соли железа (III). Например, хлорид железа (III) реагирует с водным раствором аммиака с образованием гидроксида железа (III) и хлорида аммония:



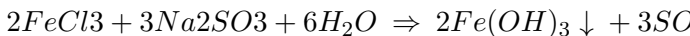
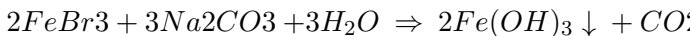
- Окислением гидроксида железа (II) кислородом или пероксидом водорода:



- Гидроксид железа (III) можно получить действием щелочи на раствор соли железа (III).

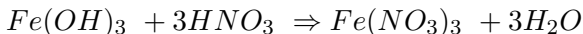


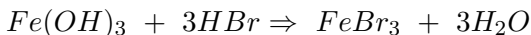
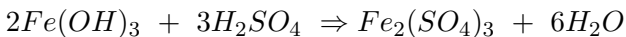
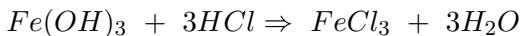
- Также гидроксид железа (III) образуется при взаимодействии растворимых солей железа (III) с растворами карбонатов и сульфитов. Карбонаты и сульфиты железа (III) необратимо гидролизуются в водном растворе.



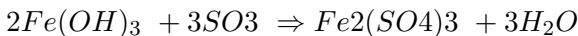
33.4.3 Химические свойства

- Гидроксид железа (III) проявляет слабовыраженные амфотерные свойства, с преобладанием основных. Как основание, гидроксид железа (III) реагирует с растворимыми кислотами.

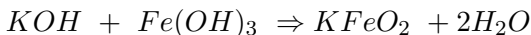




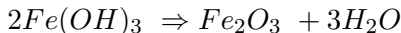
- Гидроксид железа (III) взаимодействует с кислотными оксидами сильных кислот.



- Гидроксид железа (III) взаимодействует с растворимыми основаниями (щелочами). При этом в расплаве образуются соли-ферриты, а в растворе реакция практически не идет. При этом гидроксид железа (III) проявляет кислотные свойства.



- Гидроксид железа (III) разлагается при нагревании



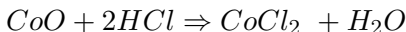
34 Билет 36. Кислородные соединения железа, кобальта и никеля

Степень окисления +2 характерна для кобальта и никеля.

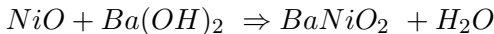
34.1 Оксиды кобальта (II) CoO и никеля (II) NiO

Оксид кобальта (II) – серые, коричневые или оливково-зеленые кристаллы с кубической решеткой. Оксид никеля (II) – в зависимости от способа получения изменяет цвет от светло- до темно-зеленого и черного. При обычных условиях устойчивы кристаллы гексагональной сингонии, выше 252° – кристаллы кубической сингонии.

- Оксиды обладают слабовыраженными амфотерными свойствами с преобладанием основных. Практически не растворяются в воде, реагируют с кислотами с образованием солей, например:

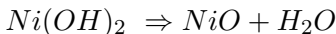


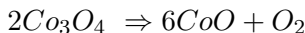
- Растворяются в расплавах щелочей, а при доступе воздуха – в водном растворе аммиака:



34.1.1 Получение

Получаются при термическом разложении гидроксидов в инертной атмосфере или при термическом разложении смешанных оксидов:



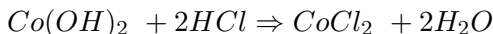


Гидроксиды кобальта (II) $Co(OH)_2$ и никеля (II) $Ni(OH)_2$

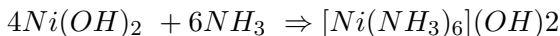
Гидроксид кобальта (II) существует в двух аллотропных модификациях: синей (α -форма) и розовой (β -форма).

Гидроксид никеля (II) осаждается в виде объемного геля яблочного цвета. Свойства:

- Гидроксиды практически не растворимы в воде, проявляют в основном основные свойства. Реагируют с кислотами, например:



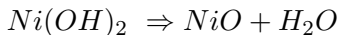
- Растворяются в водных растворах аммиака с образованием аммиачных комплексов, например:



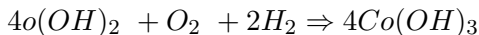
- Гидроксид кобальта растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием гексагидроксокобальтата (II) натрия, что свидетельствует о проявлении слабовыраженных кислотных свойств:



- При нагревании гидроксиды разлагаются, например:



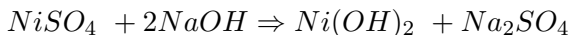
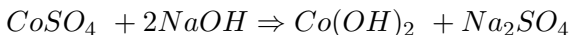
- Аналогично гидроксиду железа (II), гидроксид кобальта (II) медленно окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид никеля (II) на воздухе устойчив.

34.1.2 Получение

Получаются при взаимодействии солей металлов (II) с раствором щелочи:



(Про кислородные соединения железа см. билет 35.)

34.2 Галогенидные соединения железа, кобальта и никеля.

34.2.1 Железо

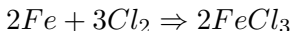
Известны галогениды:

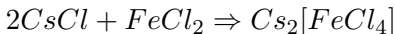
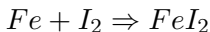
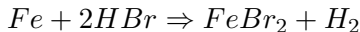
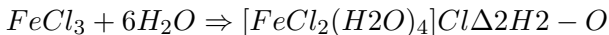
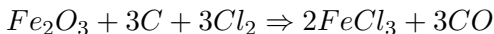
FeF_2 белый

$FeCl_2$ светло-желтый

$FeBr_2$ светло-зеленой

FeI_2 коричневый

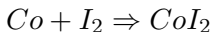
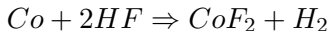


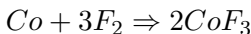


FeF_2 нерастворим в воде, $FeCl_2$, $FeBr_2$, FeI_2 растворимы, гидратированы в растворе

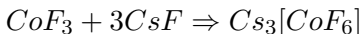
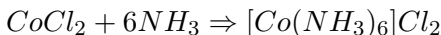
34.2.2 Кобальт

Галогениды CoF_2 розовый $CoCl_2$ синий $CoBr_2$ зеленый CoI_2 черный





CoF_2 нерастворим в воде, $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoI_2 растворимы, гидратированы в растворе



34.2.3 Никель

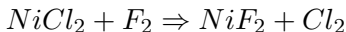
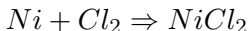
Галогениды

NiF_2 желто-зеленый

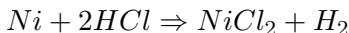
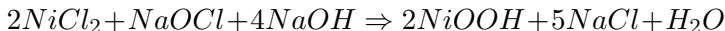
$NiCl_2$ золотистый

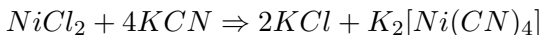
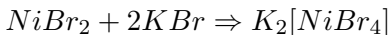
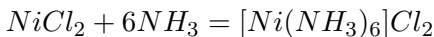
$NiBr_2$ желто-коричневый

NiI_2 черный



NiF_2 нерастворим в воде, $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiI_2 растворимы, гидратированы в растворе





34.3 Билет 37

Рутений наиболее устойчив к действию кислот - на слитки этих металлов не действует даже царская водка. Однако в сплаве с платиной рутений медленно растворяется в царской водке, превращаясь в рутениевохлороводородную кислоту $H_2[RuCl_6]$. Рутений окисляется в струе кислорода до диоксида.

Взаимодействие рутения с фтором заканчивается образованием гексафторида RuF_6 , хлорирование – $RuCl_3$.

Родий в виде слитков нерастворим в царской водке, однако при очень тонком измельчении или в составе сплава с платиной он в малых количествах реагирует с ней, образуя хлоридные комплексы. Родий переводят в раствор длительным кипячением с концентрированной серной кислотой. Металл взаимодействует с горячим раствором хлората натрия в концентрированной соляной кислоте в запаянной ампуле при температуре $125-150^\circ$. При окислительном сплавлении с щелочами родий образует родаты, которые при выщелачивании сплава водой гидролизуются до оксидов.

В отличие от иридия родий сравнительно легко растворим в расплавленном пиросульфате натрия с образованием сульфатных комплексов. Фторирование родия приводит к пентафторидам, а взаимодействие с хлором - к трихлоридам. При прокаливании на воздухе они медленно окисляются. Палладий наименее устойчив к действию кислот.

Палладий - единственный среди платиновых металлов, растворяющийся в концентрированной азотной кислоте. Однако если металл взят в компактном виде, взаимодействие протекает медленно, его можно ускорить введением дополнительного окислителя, например кислорода или диоксида азота. Действует на палладий и соляная кислота в присутствии кислорода или хлора, особенно легко с ней реагирует палладиевая чернь.

Взаимодействие палладия с кислородом протекает в незначительной степени и обратимо. При температуре красного каления палладий покрывается на воздухе фиолетовой пленкой оксида, который при более сильном нагревании разлагается. Прямое фторирование палладия при повышенном давлении приводит к образованию тетрафторида. Реакция между палладием и хлором протекает лишь при температуре красного каления и приводит к дихлориду. При сплавлении рутения, платины и палладия с окислительными щелочными агентами образуются рутенаты, платинаты и палладаты, которые при выщелачивании нацело гидролизуются до гидратированных оксидов. За исклю-

чением тетраоксидов рутения и осмия все остальные оксиды платиновых металлов неустойчивы и не имеют большого практического значения.

Диоксид осмия на воздухе легко окисляется до осмиевого ангидрида, при взаимодействии с соляной кислотой дает $H_2[OsCl_6]$, а с концентрированными растворами и расплавами щелочей - осматы. Диоксид рутения в кислотах и щелочах нерастворим, рутенаты(IV), получают сплавлением с щелочами и карбонатами. При сильном нагревании оба диоксида диспропорционируют на металл и тетраоксид. Оксид родия (II) медленно взаимодействует с кислотами с образованием солей. Оксид родия в отличие от оксида иридия термически устойчив и при сплавлении с щелочами или карбонатами дает родаты (III). Степень окисления +3 для рутения наиболее устойчива. Химия рутения (III) во многом напоминает химию платиновых металлов 9-й группы - родия. Стабилизация рутения(IV) может быть достигнута в форме простых и сложных оксидов и комплексных соединений, преимущественно галогенидных. и комплексных соединений, преимущественно галогенидных.

35 Билет 38. Элементы 11 группы. Сравнение строения с свойств и свойств соединений. Комплексные соединения

35.1 Распространенность и нахождение в природе

Медь встречается в основном в виде сульфида, оксида и карбоната. Ее важнейшие руды: $CuFeS_2$ – халькопирит (50% всех месторождений) CuS_2 – медный блеск (халькоцит) Cu_2O – куприт $Cu_2CO_3(OH)_2$ – малахит

Серебро распространено в виде сульфидных руд, из которых наибольшее значение имеет серебряный блеск Ag_2S . В этих рудах иногда присутствует самородное серебро, как продукт их химического восстановления.

Золото относится к рассеянным элементам и встречается как в самородном виде, так и виде теллуридов, и практически всегда вместе с кварцем или пиритом.

35.2 Сравнения строения и свойств соединений

Атомный радиус растет от Cu до Ag, а затем остается неизменным (объясняется лантаноидным сжатием) Электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^1$ для Cu и Ag, для Au – $4f^{14}5d^{10}6s^1$.

35.3 Характерные степени окисления

- *Cu*: +1, +2, (+3)
- *Ag*: +1, (+2), (+3)
- *Au*: (-1), +1, (+2), +3, (+5)

Поскольку золото имеет лишь один стабильный природный изотоп, его атомная масса определена со значительной точностью. Медь и серебро имеют по два стабильных изотопа, и небольшое непостоянство в их распространенности в случае меди не позволяет определить ее атомную массу с большей точностью. Золото наиболее электроотрицательно из всех металлов группы.

Металлы можно получить в очень чистом виде, однако некоторые из их физических свойств тем не менее определены неточно, так как они зависят от «механической предыстории» образца. Их цвета (красноватая медь, белое серебро и желтое золото) и блеск настолько характерны, что для их описания используют названия самих металлов.

Все металлы имеют гранецентрированную кубическую решетку. Они продолжают закономерное уменьшение температур плавления и кипения. Металлы мягкие, очень ковкие и пластичные, особенно золото. Самый электро- и теплопроводный металл в группе - серебро.

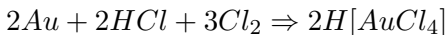
Для меди, серебра и золота характерно образование широкого ряда сплавов с другими металлами. Во

многих случаях сплавы можно считать нестехиометрическими интерметаллическими соединениями определенного структурного типа.

Реакционная способность меди, серебра и золота уменьшается вниз по группе. Все 3 металла устойчивы в чистом сухом воздухе при комнатной температуре, однако при температуре красного каления медь образует Cu_2O . Медь также реагирует с серой и галогенами.

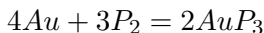
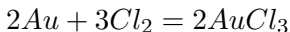
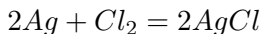
Чувствительностью серебра к сере и ее соединениям объясняется потемнение металла при хранении в атмосфере, содержащей такие вещества. Медь в такой среде покрывается зеленой пленкой основного сульфата. В отличие от них, золото является единственным металлом, который непосредственно не реагирует с серой.

Химической активности металлов способствует присутствие окислителей. В отсутствие воздуха неокисляющие кислоты действуют на них слабо, однако медь и серебро растворяются в горячей концентрированной H_2SO_4 , а также в разбавленной и концентрированной HNO_3 . В то время золото растворяется в концентрированной HCl в присутствии сильного окислителя:



Медь реагирует с S, Se, Te, P, Si , В при нагревании Золото и серебро реагируют с галогенами, халькогена-

ми, P и As



Только золото образует пентагалогенид и тригалогениды и, за исключением AgF_2 , только медь образует дигалогениды. Известны все четыре моногалогенида золота, фторид идентифицирован только масс-спектроскопическими методами; $AuCl$ и $AuBr$ образуются при нагревании тригалогенидов выше $150^\circ C$, а AuI – при нагревании металла с йодом.

35.4 Комплексные соединения

35.4.1 Комплексы Э(І)

Для элементов группы меди в степени окисления $+1$, имеющих замкнутую электронную оболочку $(n-1)d^{10}$, можно прогнозировать существование неокрашенных, диамагнитных комплексных соединений, образованных за счет донорно-акцепторного взаимодействия электронных пар лигандом со свободными внешними $ns-$, $np-$ и $nd-$ орбиталями центрального атома. Это предполагает невысокую термодинамическую и кинетическую устойчивость этих комплексов.

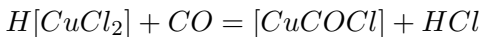
Известны галогенидные $[E_2]^-$, аммиачные $[E(NH_3)_2]^+$ тиосульфатные $[E(S_2O_3)_2]^{3-}$ комплексные соединения всех элементов группы меди в степени окисления $+1$.

Они не окрашены, имеют линейное строение (sp -гибридизация орбиталей центрального иона, $KЧ=2$), различаются по устойчивости. Относительно малостабильные комплексы меди(I) при стоянии их раствором на воздухе быстро окисляются. Это позволяет использовать, например $[Cu(NH_3)_2]^+$, для очистки азота и благородных газов от примеси кислорода путем барботирования газов через раствор комплекса.

Значительно большей устойчивостью обладают цианидные $[E(CN)_2]^-$ комплексы. В отличие от производных серебра и золота, имеющих линейное строение, дицианокупрат(I) представляет собой полимер со спиральной структурой, где $KЧ Cu(I) = 3$ за счет бидентатности ионов CN^- .

Для неорганического синтеза представляют интерес карбонильные комплексы $Cu(I)$.

Так, водные растворы, содержащие комплексы $[Cu(NH_3)_2]^+$ или $[CuCl_2]^-$, поглощают оксид углерода (2) с образованием смешанно-лигандных КС, например



35.4.2 Комплексы $E(II)$

Среди комплексных соединений 11 группы степень окисления $+2$ характера главным образом для меди.

Медь(II) является сильным комплексообразователем: известны КС меди(II) со многими сотнями различных лигандов. Благодаря подвижной электронной

оболочке, медь проявляет разнообразные типы координации. В зависимости от природы лиганда связь меди с лигандом бывает в той или иной мере ионной или ковалентной, а устойчивость варьируется в широких пределах.

Для хелатных комплексов Cu(II) , так же как для нехелатных, характерно стремление ограничиться координацией четырех, максимум пяти донорных атомов. Как правило, понижение КЧ меди(II), по сравнению с соседними по периоду элементами-металлами, не связано со стерическими затруднениями. На примере соединений меди(II) легко убедиться в меньшей устойчивости двойных солей по сравнению с «истинными комплексами».

Серебро(II) образует фторидные комплексы $(M(I))[\text{AgF}_4]$, $(M(I))_2[\text{AgF}_4]$ и $(M(II))[\text{AgF}_4]$ с квадратным анионом $(M(I) = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$, а также комплекс $\text{Ba}_2[\text{AgF}_6]$. Кроме того, получены комплексы серебра с дипиридилем и фенатролином, содержащие пероксодисульфатный анион на внешней сфере $[\text{Ag}(\text{dipy})]\text{S}_2\text{O}_8$; $[\text{Ag}(\text{phen})]\text{S}_2\text{O}_8$.

Золото(II) не образует комплексов.

35.4.3 Комплексы E(III)

Медь(III) является сильным комплексообразователем, что легко объяснить, если учесть высокий эффективный заряд на катионе Cu^{3+} и удобную для образования квадратных низкоспиновых комплексов электронную конфигурацию $3d^8$. Стабилизация валентного со-

стояния Cu(III) происходит только тогда, когда лиганд способен противостоять сильному окислительному действию меди. В таких случаях имеют преимущество кислород и фтор, иногда азотдонорные лиганды. Например: $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 3, 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2] \cdot 11, 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}[\text{CuF}_4]$, содержащие квадратный анионный комплекс, и парамагнитный фторид $\text{Cs}_3[\text{CuF}_6]$, содержащий анионный комплекс октаэдрического строения.

Периодатные и теллуратные соединения Cu(III) проявляют сильное окислительное действие в кислой среде, выделяя кислород и переходя в производные Cu(II) .

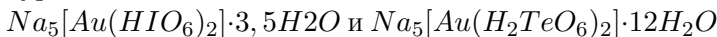
Серебро(III), как и медь стабилизируется в комплексных соединениях лигандами, способными противостоять сильному окислительному действию Ag(III) . Это диамагнитные комплексы $\text{K}_5[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, аналогичные по структуре таким же по стехиометрии соединений Cu(III) , и сильно гигроскопичные $\text{K}[\text{AgF}_4]$ и $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$ с квадратной конфигурацией аниона.

Комплексы золота(III) наиболее устойчивы в термическом и окислительно-восстановительном отношении, чем простые соли, которые сильно гидролизуются в растворе.

Самым доступным комплексным соединением золота(III) является золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Известны ее бромидный и иодидный аналоги.

Для Cu(III) и Ag(III) получены периодатные и

теллуратные комплексы –



Очень высокую устойчивость имеют роданидные $H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$ и цианидные $H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$ комплексные соединения золота(III). Известно большое количество комплексов Au(III) с органическими кислород- и азотдонорными лигандами. Например, смешанно-лиганд фенатролиновый комплекс $[Au(phen)Cl_2]Cl$, комплекс с пиридином $[Au(py)_2Cl_2]Cl$. В комплексных соединениях золото(III) имеет чаще всего КЧ=4, координационный полиэдр – плоский квадрат, что характерно для ионов-комплексобразователей с электронной конфигурацией d^8 .

Комплексы Э(IV) и Э(V)

Медь(IV) зафиксирована только в комплексных фторидах, например $Cs_2[CuF_6]$. Это соединение образуется при действии сильных фторокислителей на комплексные фториды меди в более низких степенях окисления:



Комплексный фторид меди(IV) бурно реагирует с водой. Строение октаэдрического фрагмента $[CuF_6]$ в комплексах $Cu(III)$ и $Cu(IV)$ неодинаково.

В первом случае часть атомов в $[CuF_6]$ выполняет мостиковую функцию, тогда как в комплексе Cu(IV) фрагмент $[CuF_6]$ представляет собой изолированный октаэдр. Действием молекулярного фтора на фторо-

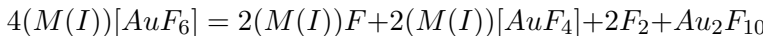
комплекс $Ag(III)$ в присутствии избытка фторида цезия получено соединение $Cs_2[AgF_6]$, которое можно считать производным $Ag(IV)$. Исследования показали, что это соединение диамагнитно, поэтому правильнее считать его смешанно-валентным фторокомплексом состава $Cs[Ag(III)_{0,5}Ag(V)_{0,5}F_6]$.

Известны фтороаураты(V), имеющие состав $R^+[AuF_6]$ где $R^+ = O_2^+$, NO^+ и катионы, содержащие фториды криптона и ксенона, например $[KrF]^+$.

Получены также фтороаураты(V) $(M(I))[AuF_6]$, где $M(I) = Li - Cs$, и $M[AuF_6]$, где $M = Mg - Ba$.

В отличие от комплексных фторидов с ионным типом связи, фтороаураты термически менее устойчивы, чем бинарный фторид AuF_5 .

Так найдено, что фтороаураты $M[AuF_6]$ начинают разлагаться при $110^\circ C$ независимо от природы внешнего сферного катиона:



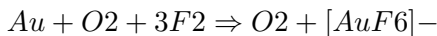
Возможно, что при термолизе фтороауратов(V) на промежуточной стадии образуется фторид золота(VII).

36 Билет 39.Соединения элементов 11 группы с высокими степенями окисления

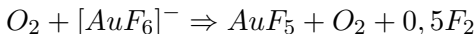
Известны соединения $Au(V)$ и $Cu(V)$ - Только фторпроизводные.

Галогениды золота(V). Высшие галогениды представлены лишь фторидами золота. Красно-коричневые кристаллы пентафторида AuF_5 состоят из цепных полимеров $[AuF_6]$, в которых искаженные октаэдры объединены мостиковыми связями за счет цис-атомов фтора.

Галогенид AuF_5 получают фторированием золота при помощи одного из самых сильных фторсодержащих окислителей - дифторида криптона или смеси кислорода и фтора. Процесс проводят в две стадии, на первой из которых образуется гексафтороаурат(V) оксигенила:

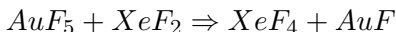


который разлагают нагреванием в вакууме



В газовой фазе пентафторид золота представляет собой димер Au_2F_{10} с двумя мостиковыми атомами фтора.

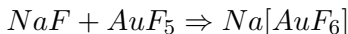
Соединение диамагнитно, что соответствует низкоспиновой октаэдрической конфигурации d^6 . Это вещество является сильнейшим окислителем: воспламеняет органические вещества, окисляет дифторид ксенона:



, воду:

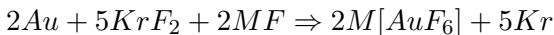


При взаимодействии с основными фторидами пентафторид золота проявляет кислотные свойства:



По-видимому, пентафторид золота - более сильная кислота, чем пентафторид сурьмы.

Гексафтороаураты(V) более устойчивы, чем пентафторид. Даже оксигенильная соль $O_2^+[AuF_6]^-$ может быть перекристаллизована без разложения из жидкого фтороводорода. Их получают окислением золота или его трифторида AuF_3 :



Образующиеся желтые соли содержат октаэдры $[AuF_6]$

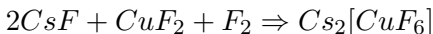
Взаимодействием пентафторида с дифторидом ксенона в жидком фтороводороде может быть получен комплекс $[Xe_2F_3]^+[AuF_6]^-$, при нагревании до 110° разлагающийся на XeF_6 , $[XeF_5]^+[AuF_6]^-$ и AuF_3 .

Высшие галогениды. Имеется сообщение о синтезе гептафторида золота AuF_7 . Он представляет собой желтое летучее кристаллическое вещество, легко разлагающееся на AuF_5 и F_2 и окисляющее воду с образованием Au_2O_3 , Au и HF . При окислении пентафторида AuF_5 атомарным фтором возможно образование гексафторида золота AuF_6 , диспропорционирующего на гепта- и пентафториды золота:

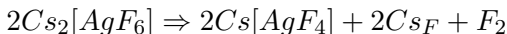


Бинарные высшие фториды меди и серебра неизвестны, однако существуют комплексные соли, в которых эти элементы находятся в степенях окисления выше +3.

Подобно высшим фторидам золота их синтез ведут только с помощью сильных окислителей: фтора или фторидов инертных газов. Оранжево-красные комплексные фторокупраты (IV) $M_2[CuF_6]$ ($M = Rb, Cs$) синтезируют, например, при высоком давлении фтора по реакции.



При взаимодействии фторидов AgF и CsF под давлением фтора получено соединение $Cs_2[AgF_6]$, которое является смешанно-валентным комплексом $Ag(III)$ и $Ag(V)$. При нагревании комплекс разрушется:



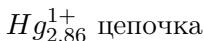
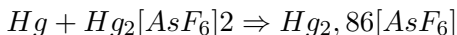
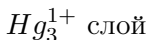
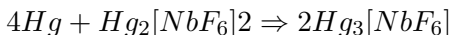
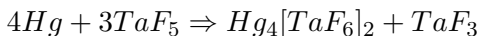
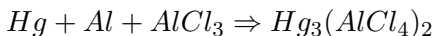
Соединения $Cu(IV)$.



Неустойчивые соединения.

37 Билет 40. Комплексные соединения элементов 12 группы. Поликатионы ртути. Азотсодержащие соединения ртути.

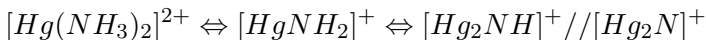
37.1 Поликатионы ртути



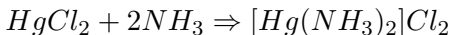
37.2 Соединения со связью $Hg - N$

Высокое сродство иона Hg^{2+} к мягким донорным центрам приводит к тому, что реакции образования аммиакатов ртути (так же как и золота) часто сопровождаются депротонированием координированных молекул аммиака с образованием амидов. В некотором роде

протекающие при этом процессы подобны ступенчатому гидролизу катиона гексааквартути(II), последовательно приводящему к гидроксо- и оксопроизводным :



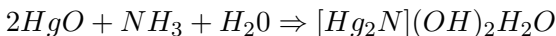
Так, при действии аммиака на раствор $HgCl_2$ в присутствии ионов аммония образуется белый осадок аммиачного комплекса $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, который плавится без разложения:



В отсутствие ионов аммония протекает сольволиз, усиливающийся при нагревании и добавлении основания. Он приводит к образованию амидного комплекса $[HgNH_2]Cl$ по внешнему виду напоминающего аммиакат, но при нагревании возгоняющегося без плавления.

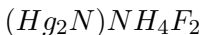


В 1845 г. французский химик Эжен Миллон обнаружил, что желтый оксид ртути растворяется в растворе аммиака с образованием соединения состава $[Hg_2N](OH)_2H_2O$



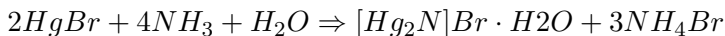
Это вещество представляет собой желтый кристаллический осадок, при нагревании до 10° теряющий одну молекулу кристаллизационной воды и превращающийся в моногидрат коричневого цвета. Впоследствии он был назван основанием Миллона, так как $ОН$ - группа, входящая в его состав, может быть замещена на различные анионы. Соли основания Миллона, как и само основание, имеют светло-желтый или бурый цвет и плохо растворимы в воде. Некоторые из них (хлорид, сульфат) встречаются в виде минералов.

Основание Миллона и его соли построены, из тетраэдров $[NHg_4]$, объединенных общим и вершинам и в единый трехмерный каркас, в пустотах которого расположены анионы. Интересно, что амидный комплекс $HgNH_2F$ - формальный аналог неплавкого белого преципитата - построен аналогично основанию Миллона, т.е. содержит каркас Hg_2N^+ , в пустотах которого размещены ионы NH_4^+ и F^- . Таким образом, формулу соединения правильнее записывать в виде

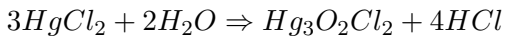


.

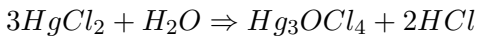
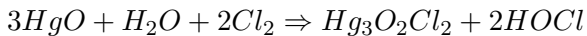
При наличии в растворе достаточно крупного аниона (Br , F), размер которого соответствует пустотам в катионной подрешетке основания Миллона, его соли образуются на конечной стадии сольволиза аммино-комплексов:



Оксокомплексы ртути.



гидролиз, медленно



(100°C)