ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ Учебное пособие

Федеральное агентство по образованию

Уральский государственный технический университет - УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

химия элементов

Учебное пособие

Учебное пособие предназначено для самостоятельного изучения раздела химии: «Химия элементов». Содержит теоретический материал, примеры и образцы решения заданий, задания для самоконтроля в тестовой форме, контрольные задания по основным разделам пособия. Приведены необходимые справочные материалы. Рекомендуется студентам первого курса химических специальностей заочной формы обучения, а также студентам очной формы обучения.

Библиогр.: _6_ назв. Рис._2_. Прил. 5.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	6
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	10
Тема 1: «Комплексные соединения»	
2-а. НЕМЕТАЛЛЫ	13
Подгруппа бора. IIIA-группа	14
Подгруппа IV-A Углерод Кремний	17 21
Подгруппа V-A	24
Азот	25
Фосфор и его соединения	30
Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы	33
Кислород	34
Cepa	35
Элементы VII – А группы. общая характеристика	42
Фтор и его соединения	43
Хлор и его соединения	44
Бром и его соединения	48
Иод и его соединения	49
2-б. МЕТАЛЛЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА	51
Подгруппа железа	54
Подгруппа марганца	59
Подгруппа хрома	62
Подгруппа ванадия	65
Подгруппа титана	73
Подгруппа цинка	74
Подгруппа меди	78
Подгруппа германия	81
Подгруппа алюминия	86

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Тема 2: «Химия элементов»	
Тема 2a: «Металлы»	91
Тема 26: «Неметаллы»	95
Приложение	98

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

19 века А. Вернер (швейцарский ученый) создал координационную теорию, согласно которой любой элемент помимо основной валентности обладает побочной (скрытой) валентностью. В молекуле комплексного соединения один ИЗ атомов, занимающий центральное место, называется комплексообразователем, или центральным атомом. Вокруг него расположены (координированы) противоположно заряженные ионы, нейтральные полярные или легко поляризующиеся молекулы, называемые *лигандами* (*аддендами*). В комплексном соединении различают внешнюю И внутреннюю координационную сферу. Комплексообразователь лиганды составляют И внутреннюю комплексного соединения. В формуле комплексного соединения внутренняя сфера заключена в квадратные скобки. Например: [Cu(NH₃)₄]SO₄. За пределами внутренней сферы находится внешняя сфера.

Комплексные соединения образуются за счет координативных (донорно-акцепторных) связей. Лиганды являются донорами электронных пар, комплексообразователь — акцептором. Например, образование комплексного иона $[Al(OH)_4]^-$ можно представить следующим образом. Гидроксид - ион с зарядом (-1) выполняет функцию донора электронной пары. В молекуле гидроксиды алюминия $Al(OH)_3$ связи алюминия с тремя гидроксид группами — ионно-ковалентные, алюминий окружен шестью электронами, занимающими одну s- и две p-орбитали. Одна p-орбиталь у Al свободна, поэтому он выполнять функцию акцептора электронов.

Центральным атомом, или ионом-комплексообразователем, могут быть:

• Положительно заряженные ионы металлов, обладающие большим поляризующим действием (Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} и др.). Это, как правило, *d***-** и *f***-**элементы; у *s***-**элементов

комплексные соединения немногочисленны и отличаются не высокой устойчивостью (кроме иона Be^{2+});

• Нейтральные атомы *d*-металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cr и др. и инертные газы). Например: $[Fe(CO)_5]^0$; $[Xe(H_2O)_6]^0$.

В качестве лигандов могут выступать:

- Отрицательно заряженные ионы (Cl⁻, CN⁻, OH⁻, NO₃⁻, CNS⁻, Br⁻,
 I⁻ и др.);
- полярные молекулы (H_2O , CO, NH_3 , NO, N_2H_4 и др.), имеющие одну или несколько неподеленных пар;
- неполярные, но легко поляризующиеся молекулы (например, этилендиамин H_2N – CH_2 – CH_2 – H_2N и др.).

Координационное число (к.ч.) показывает количество лигандов, связанных с центральным атомом во внутренней координационной сфере. Как правило, координационное число больше числового значения заряда иона-комплексообразователя. Координационное число может принимать значения от 2 до 12, но чаще всего к.ч. равно 6, 4 или 2, что соответствует наиболее симметричной конфигурации комплексного иона.

Значение к.ч. зависит:

• от химической природы центрального атома. В комплексных ионах, несмотря на одинаковую степень окисления центрального атома, координационные числа различны.

Например:
$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$$
 к.ч. = 4 и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ **к.ч.** = 6

• степени окисления комплексообразователя. Чем выше степень окисления, тем больше *к.ч*.

$$^{+2}$$
 Например: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$

• химической природы лиганда.

Например: алюминий координирует четыре иодид иона $[AlI_4]^-$, но шесть ионов фтора $[AlF_6]^{3-}$;

• соотношения радиусов комплексообразователя и лиганда.

В простейшем случае если κ .**ч**. не задано, то его рассчитывают как удвоенную степень окисления иона-комплексообразователя. Например: для Ag^+ κ .**ч**. = 2.

Классификация комплексных соединений

Первый тип — комплексы, образованные по типу присоединения одной молекулы к другой (ацидокомплексы, если лиганды являются остатками кислот):

$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

Для таких комплексов характерно то, что присоединяющиеся дополнительные лиганды укрепляют связь центрального атома с другими отрицательными ионами.

Второй тип комплексов – соединения, являющиеся результатом внедрения группы молекул внутрь другой молекулы:

$$CrBr_3 + 6NH_3 = [Cr (NH_3)_6]Br_3$$

Классы комплексных соединений:

- кислоты H₂[PtCl₆];
- основания $[Cu(NH_3)_6](OH)_2$;
- соли $[Co(NH_3)_6](NO_3)_2$

Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, - сильные электролиты. В водных растворах они диссоциируют нацело (на внутреннюю и внешнюю сферу) и полностью (т.е. необратимо):

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

Внутренняя сфера (комплексный ион) диссоциирует по типу слабого электролита – ничтожно мало, т.е. ступенчато и обратимо:

$$\begin{split} & [Cu(NH_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3; \\ & [Cu(NH_3)_3]^{2+} \Leftrightarrow [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3; \\ & [Cu(NH_3)_2]^{2+} \Leftrightarrow [Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3; \\ & [Cu(NH_3)]^{2+} \Leftrightarrow Cu^{2+} + NH_3; \\ & \overline{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \Leftrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3 \end{split}$$

Прочность комплексного иона оценивается значением его константы диссоциации, которая называется константой нестойкости (K_H). Чем меньше K_H , тем прочнее комплекс. В некоторой справочной литературе приводится обратная величина константы нестойкости, которая называется константой устойчивости комплекса.

$$K_{4}[Fe(CN)_{6}] = 4K^{+} + [Fe(CN)_{6}]^{4-}$$

$$[Fe(CN)_{6}]^{4-} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 6CN^{-}$$

$$K_{H} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^{-}]^{6}}{[Fe(CN)_{6}]^{4-}} = 1,3 \cdot 10^{-37}$$

Правила написания уравнений химических реакций с участием комплексных соединений

При составлении окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных соединений в электронно-ионных схемах записываются полные формулы комплексных ионов.

Например:

Nb + HNO₃ + HF
$$\rightarrow$$
 NO + Red Ox Источник Лигандов

3 Nb + 7HF - 5 \bar{e} = [NbF₇]²⁻ + 7H⁺

5 NO₃⁻ + 4H⁺ + 3 \bar{e} = NO + 2H₂O

3Nb + 21HF + 5NO₃⁻ + 20H⁺ = 3[NbF₇]²⁻ + 21H⁺ + 5NO + 10H₂O

3Nb + 21HF + 5HNO₃ = 3H₂[NbF₇] + 5NO + 10H₂O

Для того чтобы разрушить комплексный ион, нужно добавить вещество, которое свяжет либо лиганд, либо ион-комплексообразователь в более прочное соединение (осадок или другое комплексное соединение). Например:

• Связывание центрального иона-комплексообразователя:

$$[Cd (CN)_4]^{2-} + S^{2-} = CdS \downarrow + 4CN^-;$$

$$K_H([Cd(CN)_4]^{2-}) = 7.8 \cdot 10^{-18} ; \qquad \Pi p_{CdS} = 8 \cdot 10^{-27}$$

• Связывание лиганда:

$$[Ag (NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$$

Если добавить H^+ , то можно связать лиганд в более прочный ион NH_4^+

$$[Ag\;(NH_3)_2]^+ + 2H^+ = Ag^+ + 2NH_4^+$$

$$[Ag (NH3)2]NO3 + 2HCl = AgCl \downarrow + 2NH4Cl$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Тема 1: «Комплексные соединения»

Задание 1: Составьте формулы комплексных соединений из заданных ионов. Напишите уравнения их диссоциации и выражение для константы нестойкости $K_{\rm H}$.

No	Ионы	к.ч.	$\mathcal{N}_{\underline{0}}$	Ионы	к.ч.
варианта			варианта		
1	Cu ²⁺ , H ₂ O, Cl ⁻	4	16	Cl ⁻ , Fe ²⁺ , H ₂ O	6
2	Fe ²⁺ , K ⁺ , CN ⁻	6	17	Pt ⁴⁺ , Cl ⁻ , H ⁺	6
3	Fe ³⁺ , K ⁺ , CN ⁻	6	18	Al ³⁺ , OH ⁻ , K ⁺	4
4	ZrO ²⁺ , H ₂ O, NO ₃ ⁻	4	19	TiO ²⁺ , Cl ⁻ , H ₂ O	6
5	Sn ²⁺ , OH ⁻ , K ⁺	4	20	Be ²⁺ , OH ⁻ , Na ⁺	4
6	H ⁺ , F ⁻ , WO ₂ ²⁺	6	21	K ⁺ , Ag ⁺ , I ⁻	2
7	NH ₃ , OH ⁻ , Co ²⁺	6	22	H ₂ O, Ni ²⁺ , Cl ⁻	6
8	SO ₄ ²⁻ , VO ²⁺ , H ₂ O	5	23	Hg ²⁺ , CN ⁻ , Mg ²⁺	6
9	K ⁺ , Au ³⁺ , CN ⁻	6	24	CNS ⁻ , K ⁺ , Au ³⁺	6
10	Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ ,Cd ²⁺	4	25	S ₂ O ₃ ²⁻ , Ag ⁺⁻ , Na ⁺	2
11	Na ⁺ , CN ⁻ , Co ³⁺	6	26	CN ⁻ , K ⁺ , Ag ⁺	2
12	SbO ⁺ , H ₂ O, Cl ⁻	5	27	K ⁺ , Sn ⁴⁺ , Cl ⁻	6
13	NO ₃ ⁻ , Co ³⁺ , NH ₃	6	28	I ⁻ , Hg ²⁺ , K ⁺	4
14	OH ⁻ , Na ⁺ , Zn ²⁺	4	29	Sr ²⁺ , Zn ²⁺ , OH ⁻	4
15	Co ²⁺ , NO ₃ ⁻ , H ₂ O	6	30	F-, Ni ³⁺ , Na ⁺	6

Задание 2: Определите степень окисления иона комплексообразователя и класс комплексно соединения. Напишите реакцию получения комплекса из приведенных комплексных соединений (по одному из трех предложенных).

No	Комплекс	№	Комплекс
варианта		варианта	
1	[TiO(H ₂ O) ₆]SO ₄	16	$K_4[Fe(CN)_6]$
	$K_2[Co(CNS)_4]$		$H[Ag(CN)_2$
	H[AuCl ₄]		$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$
2	H ₂ [PtCl ₄]	17	$K_2[Cu(CN)_4]$
	$K[CuI_2]$		[Cu(NH ₃) ₂]OH
	$[SbO(H_2O)_6]OH$		H ₂ [AuOCl ₃]
3	$K_2[Ir(OH)_4]$	18	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄
	$H_3[Co(CNS)_6]$		$[VO(H_2O)_5](OH)_2$
	$H_2[SiF_6]$		$K_2[Sn(OH)_6]$
4	$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	19	[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl
	$[Al(OH)_2(H_2O)_2]SO_4$		$K_3[CoF_6]$
	[ZrO(H2O)3](OH)2		$[TiO(H_2O)_5]SO_4$
5	$[Co(NH_3)_6](OH)_2$	20	$H_2[NbF_7]$
	[Pd(H ₂ O) ₃ Cl]Cl		[Pt(H2O)4(CN)2](OH)2
	$H[Al(SO_4)_2]$		$Na_2[BeF_4]$
6	H ₂ [NbCl ₇]	21	[TiO(H ₂ O) ₃]SO ₄
	$[Co(H_2O)_6]Cl_3$		$[Zn(NH_3)_4](OH)_2$
	$Na_2[MoO_2F_4]$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$
7	$[Sn(H_2O)_6](OH)_2$	22	K[AgCl ₂]
	$H_2[VF_7]$		H[CuCl ₂]
	$K_2[Zn(OH)_4]$		[Fe(H2O)6](OH)2

No	Комплекс	№	Комплекс
варианта		варианта	
8	$[Co(H_2O)_6]SO_4$	23	[Cr(OH)(H ₂ O) ₃]SO4
	$[Al(OH)(H_2O)_3]Cl_2$		$K_2[BeF_4]$
	$[Hg(NH_3)_4]Cl_2$		$[Co(NH_3)_6](OH)_3$
9	H ₂ [AuOCl ₃]	24	Na ₂ [TaF ₇]
	$K_4[CoF_6]$		$[VO(H_2O)_6]Cl_2$
	$H_2[WO_2F_4]$		$K_2[Zn(S_2O_3)_2]$
10	$K_2[Zn(OH)_4]$	25	[V(OH) ₂]Cl
	$[VO(H_2O)_3](OH)_2$		$[Ni(N_2H_4)_6](OH)_2$
	$[Zn(OH)(H_2O)_3]Cl$		$H_2[Ni(CN)_4]$
11	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl	26	H ₂ [RhCl ₄]
	$[Ni(NH_3)_6](OH)_2$		$K_2[PbI_4]$
	H ₂ [HgOCl] ₂		$Na_3[Ga(OH)_3]$
12	$K_4[Fe(CN)_6]$	27	H ₂ [HgBr ₄]
	H ₂ [HgOCl] ₂		$[Ni(H_2O)_6]SO_4$
	[Cu(NH ₃) ₂]OH		Na ₂ [SnCl ₄]
13	$[Fe(H_2O)_6]SO_4$	28	$K_2[PdF_4]$
	Na ₃ [Cr(OH) ₆]		$Na_2[Pt(OH)_6]$
	$H_2[Cu(CN)_4]$		$H_2[MoO_2Cl_4]$
14	[Ag(CNS) ₂]NO ₃	29	H ₂ [RuBr ₄]
	$H_2[MoO_2F_4]$		[ZrO(H2O)5]Cl2
	[SbO(H ₂ O) ₅]OH		$K_3[Ga(OH)_6]$
15	K ₂ [HgI ₄]Cl	30	$H_2[Pt(CN)_4]$
	$H_2[HgO(NO_3)_2]$		K ₃ [InCl ₆]
	[HfO(H2O)5]SO4		$[V(N_2H_4)_6](OH)_3$

2-а. НЕМЕТАЛЛЫ

Неметаллы — <u>химические элементы</u>, которые занимают правый верхний угол <u>Периодической системы</u>. Расположение их в главных подгруппах соответствующих периодов следующее:

Группа	III	IV	V	VI	VII	VIII
2-й период	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	F	<u>Ne</u>
3-й период		<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>C1</u>	<u>Ar</u>
4-й период			<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	Kr
5-й период				<u>Te</u>	I	<u>Xe</u>
6-й период					<u>At</u>	<u>Rn</u>

Кроме того, к неметаллам относят также водород и гелий.

Характерной особенностью неметаллов является большее (по сравнению с металлами) число электронов на внешнем энергетическом уровне их атомов. Это определяет их большую способность к присоединению дополнительных электронов, и проявлению более высокой окислительной активности, чем у металлов.

Неметаллы имеют высокие значения сродства к электрону, большую высокий окислительно-восстановительный электроотрицательность И потенциал. Благодаря высоким значениям энергии ионизации неметаллов, их атомы могут образовывать ковалентные химические связи с атомами других неметаллов И амфотерных элементов. В отличие преимущественно ионной природы строения соединений простые неметаллические вещества, a также соединения металлов, неметаллов имеют ковалентную природу строения.

В свободном виде могут быть газообразные неметаллические простые вещества — фтор, хлор, кислород, азот, водород, инертные газы, твёрдые —

<u>иод</u>, <u>астат</u>, <u>сера</u>, <u>селен</u>, <u>теллур</u>, <u>фосфор</u>, <u>мышьяк</u>, <u>углерод</u>, <u>кремний</u>, <u>бор</u>, при комнатной температуре в жидком состоянии существует <u>бром</u>.

ПОДГРУППА БОРА. ША-ГРУППА

Элементы IIIA-группы имеют валентные электроны ns^2np^1 . Они являются значительно менее активными восстановителями, чем щелочноземельные металлы. Для них характерна степень окисления +3 и валентность III. В группе сверху вниз возрастают металлические свойства элементов, увеличиваются восстановительные свойства их атомов. Увеличиваются основные свойства гидроксидов и уменьшаются их кислотные свойства.

Элементы	Оксиды	Гидроксиды
В — неме- талл	${ m B_2O_3} - { m \kappa uc} - { m \kappa uc} - { m \pi oth} { m in}$	H ₃ BO ₃ — кис- лота
Al — ме-	${ m Al_2O_3}$ — амфо-	Al(OH) ₃ — амфо-
талл	терный	терный
Ga — ме-	Ga ₂ O ₃ — амфо-	Ga(OH) ₃ — амфо-
талл	терный	терный
In — ме-	In ₂ O ₃ — амфо-	In(OH) ₃ — амфо-
талл	терный	терный
Tl — ме-	$\mathrm{Tl_2O_3}$ — основ-	Tl(OH) ₃ — осно-
талл	ный	вание

Соединения Tl^{3+} являются сильными окислителями и восстанавливаются до соединений Tl^{+} .

Физические свойства. Цвет бора зависит от степени его чистоты: чистый бор – бесцветен; бор загрязненный примесями имеет цвет от коричневого до черного.

Кристаллический бор имеет 4 модификации: самая устойчивая – тетрагональная B_{12} (икосаэдр). Кристаллическая решетка бора очень

прочная. Бор — полупроводник. Это достаточно твердое и тугоплавкое вещество (см. табл.).

Химические свойства. В обычных условиях бор инертен, но при нагревании проявляет достаточно высокую активность, поэтому получить его в чистом состоянии достаточно трудно.

Бор реагирует при нагревании:

$$ullet$$
 с неметаллами: $B+O_2 o B_2O_3;$ t $2B+3Cl_2 o 2BCl_3;$ $2B+N_2 o 2BN;$ $2B+C o B_4C$

 $B + H_2 \xrightarrow{\iota}$ реакция не идет, но известно много боранов состава $B_n H_m$, которые получают косвенно. Они являются сильными восстановителями;

• с металлами:

$$B + Me \rightarrow$$
 бориды: Me_3B_2 , MeB

- это химически активные вещества. Бориды тяжелых металлов (Zn, Ti, Zr) не всегда стехиометричны по составу и являются тугоплавкими химически инертными веществами, что позволяет использовать их как полезные добавки в сплавах,

• с концентрированными кислотами (окислителями):

$$B + HNO_3 \xrightarrow{t} H_3BO_3 + 3NO_2 \uparrow;$$
 $B + HCl \xrightarrow{} peakuug he идет;$

• со щелочами бор реагирует только в присутствие окислителя:

$$2B + 2KOH + 3H_2O_2 \xrightarrow{t} 2KBO_2 + 4H_2O;$$
 борат калия

Только реакция с фтором протекает в обычных условиях:

$$B + 3 F_2 \rightarrow 2BF_3 \uparrow$$
 (газ)

Получение бора. В природе бор встречается только в виде оксоборатов: $Na_2B_4O_7*10H_2O$ — тинкал, бура; $MgHBO_3$ - ашарит; H_3BO_3 — борная кислота, сассолин.

$$H_3BO_3 \stackrel{t}{\rightarrow} B_2O_3 + H_2O;$$
 HCl
 $B_2O_3 + Mg \rightarrow B \ (MgB_2 \ примесь) + MgO \rightarrow B \downarrow + MgCl_2;$
 $BI_3, B_2H_6 \stackrel{t}{\rightarrow} B \downarrow + I_2 \ (H_2)$

Другой способ получения бора – электролиз расплава BF₃.

Применение. Бор способен поглощать нейтроны, его карбиды вводят в стали и используют в атомной энергетике. Бор — придает жаропрочность, износостойкость как добавка к стали.

Галогениды бора. BCl_{3*} nR — используются в органическом синтезе (кислоты Льюиса).

Соединение HBF_4 существует только в растворе. $NaBF_4$ – по характеру поведения в химических реакциях похож на соль $NaClO_4$.

Соединения бора с кислородом. Бор относительно легко взаимодействует с кислородом при температурах ниже 700 0 С. При этом образуется оксид бора $B_{2}O_{3}$. Это бесцветные кристаллы. При понижении температуры образуется полимер ($B_{2}O_{3}$) $_{n}$, представляющий собой стеклообразную массу. Оксид бора $B_{2}O_{3}$ обладает кислотным характером, химически активен.

$$B_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2B_4O_7$$
 (тетраборная); $H_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow 4HBO_2$ (метаборная); время

$$HBO_2 \rightarrow H_3BO_3$$
 (ортоборная)

Ортоборная кислота. Ортоборная – слабая кислота, ее соли легко гидролизуются. **Она обладает некоторой амфотерностью:**

$$H_3BO_3 + HOH \leftrightarrow [B(OH)_4]^- + H^+ \qquad K_{p1} = 7,3 \cdot 10^{-10}$$

 $4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O \leftrightarrow Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

- бура, но могут образовываться и другие полиборные соли.

$$4H_3BO_3 + 2NaOH$$
 (избыток) + $3H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2NaOH \rightarrow$ $\rightarrow 4NaBO_2$ (диоксоборат Na) + $11H_2O$

 $B(OH)_3 + 3HClO_4 \rightarrow B(ClO)_4 + 3H_2O$ — основные свойства **Тетраборат натрия.** Это соль сильной тетраборной кислоты:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \equiv Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$$

Используется для получения стекол, эмалей, как протрава при окрашивании тканей, в медицине при лечении эпилепсии и как дезинфицирующее средство, в сельском хозяйстве как удобрение и т. д.

 $Na_2B_4O_7 + CoO \rightarrow Na_2 [Co(BO_2)_4]$ — перлы буры, оксобораты, синее стекло; если использовать Cr или Cu, то получим, соответственно, зеленое и голубое стекло.

ПОДГРУППА IV-A

В IV А подгруппе к неметаллам относятся углерод и кремний.

УГЛЕРОД

C – имеет $2s^22p^2$ валентные электроны, высшая степень окисления углерода +4, низшая – 4. Формулы высшего оксида CO_2 . Имеет кислотный характер. Ему соответствует угольная кислота H_2CO_3 , которая является слабым электролитом.

Углерод имеет несколько аллотропных модификаций. Аллотропия – способность атомов одного и того же элемента образовывать несколько соединений, имеющих одинаковый состав, но различное строение и свойства.

Алмаз

Кристаллическое вещество, прозрачное, сильно преломляет лучи света, очень твёрдое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло, $\rho = 3.5 \text{ г/см}^3; \text{ t}^\circ \text{пл.} = 3730 ^\circ \text{C}; \text{ t}^\circ \text{кип.} = 4830 ^\circ \text{C}.$

Атомы углерода находятся в sp^3 - гибридизации и образуют атомную кристаллическую решётку с прочными ковалентными σ - связями. Алмаз можно получить из графита при p > 50 тыс. атм; $t^\circ = 1200$ °C.

Графит

Кристаллическое вещество, слоистое, непрозрачное, тёмно-серое, обладает металлическим блеском, мягкое, проводит электрический ток; r = 2,5 г/см³. В кристаллической решётке атомы углерода находятся в sp²-гибридном состоянии и образуют слои из шестичленных колец; между слоями действуют межмолекулярные силы.

Карбин

Чёрный порошок; $\rho = 2$ г/см³; полупроводник. Состоит из линейных цепочек $-C \equiv C - C \equiv C - u = C = C = C = C = c$; атомы углерода находятся в sp-гибридном состоянии. При нагревании переходит в графит.

Химические свойства

Углерод - малоактивен, на холоде реагирует только с фтором; химическая активность проявляется при высоких температурах.

Восстановительные свойства:

• взаимодействие с кислородом:

$$C + O_2 \xrightarrow{t} CO_2;$$

- при недостатке кислорода наблюдается неполное сгорание:

$$2C^0 + O_2 \rightarrow 2C^{+2}O$$
 (угарный газ);

• взаимодействие с фтором:

$$C + 2F_2 \rightarrow CF_4$$
:

• взаимодействие с водяным паром:

$$C^0 + H_2O - ^{1200^{\circ}C} \rightarrow C^{+2}O + H_2$$
 (водяной газ);

• взаимодействие с оксидами металлов:

$$C^0 + 2CuO \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow 2Cu + C^{+4}O_2;$$

• взаимодействие с кислотами – окислителями:

$$C^0 + 2H_2SO_4$$
(конц.) $\rightarrow C^{+4}O_2 + 2SO_2 + 2H_2O;$
 $C^0 + 4HNO_3$ (конц.) $\rightarrow C^{+4}O_2 + 4NO_2 + 2H_2O$

Окислительные свойства:

• с некоторыми металлами образует карбиды:

$$4A1 + 3C^0 \rightarrow Al_4C_3$$
; $Ca + 2C^0 \rightarrow CaC_2^{-4}$;

• взаимодействие с водородом: $C^0 + 2H_2 \rightarrow CH_4$

Оксид углерода (II) CO

Угарный газ; бесцветный, без запаха, малорастворим в воде, растворим в органических растворителях, ядовит, $t_{\rm Kuff} = -192$ °C;

$$t$$
 пл. = -205 °C.

Получение

• в промышленности (в газогенераторах):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
; $CO_2 + C \rightarrow 2CO$;

 в лаборатории - термическим разложением муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии H₂SO₄(конц.):

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO;$$
 $H_2C_2O_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$

Химические свойства

При обычных условиях СО инертен; при нагревании – восстановитель; несолеобразующий оксид.

- с кислородом: $2C^{+2}O + O_2 \rightarrow 2C^{+4}O_2$;
- с оксидами металлов: $C^{+2}O + CuO \rightarrow Cu + C^{+4}O_2$;
- с хлором (на свету): $CO + Cl_2 \xrightarrow{hv} COCl_2$ (фосген);
- с переходными металлами образует карбонилы:

$$Ni + 4CO \xrightarrow{t^{o}C} \rightarrow Ni(CO)_4; \quad Fe + 5CO \xrightarrow{t^{o}C} \rightarrow Fe(CO)_5$$

Оксид углерода (IV) CO_2

Углекислый газ, бесцветный, без запаха, растворимость в воде - в 1V H_2O растворяется 0.9V CO_2 (при нормальных условиях); тяжелее воздуха; t пл.= -78.5°C (твёрдый CO_2 называется "сухой лёд"); не поддерживает горение.

Структурная формула: О=С=О

Получение СО2:

• термическим разложением солей угольной кислоты (карбонатов). Обжиг известняка:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2;$$

• действием сильных кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
;
 $NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$;

Химические свойства

• CO₂ - кислотный оксид: реагирует с основными оксидами и основаниями, образуя соли угольной кислоты:

$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$
; $2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$; $NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$;

• при повышенной температуре может проявлять окислительные свойства:

$$C^{+4}O_2 + 2Mg - t^{\circ} \rightarrow 2Mg^{+2}O + C^0$$

Угольная кислота и её соли

• кислота слабая, существует только в водном растворе:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

Угольная кислота – двухосновная:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
; $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

Для нее характерны все свойства кислот. Образует средние соли карбонаты (CO_3^{2-}) и кислые соли - гидрокарбонаты (HCO_3^{-}).

Карбонаты и гидрокарбонаты могут превращаться друг в друга:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2;$$

 $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3.$

Карбонаты металлов (кроме щелочных металлов) при нагревании разлагаются с образованием оксида:

$$CuCO_3 - t^{\circ} \rightarrow CuO + CO_2$$

Качественная реакция - "вскипание" при действии сильной кислоты:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow;$$
 $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$

КРЕМНИЙ

Открыт Ж. Гей-Люссаком и Л.Тенаром в 1811г. Второй по распространённости элемент в земной коре (27,6% по массе). Электронная формула: $1s^22s^22p^63s^23p^2$. Степени окисления: +4, -4.

Аллотропия

Кристаллический — тёмно-серое вещество с металлическим блеском, большая твёрдость, хрупок, полупроводник; $\rho = 2,33$ г/см³, t°пл. =1415°C; t°кип. = 2680°C.

Имеет алмазоподобную структуру ($\mathrm{sp^3}$ - гибридизация атомов кремния) и образует прочные ковалентные s - связи. Инертен.

Аморфный - бурый порошок, гигроскопичен, алмазоподобная структура, $r = 2 \text{ г/см}^3$, более реакционноспособен.

Получение:

- карботермическим способом: $2C + Si^{+4}O_2 c^0 \rightarrow Si^0 + 2CO$;
- магнийтермическим способом: $2Mg + Si^{+4}O_2 \xrightarrow{t^o} 2MgO + Si^0$

Химические свойства

• Типичный неметалл, инертен.

- Как восстановитель реагирует:
 - а) с кислородом: $Si^0 + O_2 t^0 \longrightarrow Si^{+4}O_2$;
 - б) с фтором (без нагревания): $Si^0 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 \uparrow$;
 - в) с углеродом: $Si^0 + C t^0 \rightarrow Si^{+4}C$
 - (SiC карборунд твёрдый; используется для точки и шлифовки);

с водородом не взаимодействует. Силан (SiH₄) получают разложением силицидов металлов кислотой:

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 \rightarrow SiH_4\uparrow + 2MgSO_4;$$

• с кислотами не реагирует. Растворяется только в смеси азотной и плавиковой кислот:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O;$$

• со щелочами (при нагревании):

$$Si^{0} + 2NaOH + H_{2}O \xrightarrow{t^{0}} Na_{2}Si^{+4}O_{3} + 2H_{2};$$

• как окислитель: с металлами (образуются силициды):

$$Si^0 + 2Mg - \stackrel{t^o}{\longrightarrow} Mg_2Si^{-4}.$$

Силан SiH₄

Бесцветный газ, ядовит, t пл. = -185°C, tкип. = -112°C.

Получение

Получают силан действием соляной кислоты на силицид манеия:

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

Химические свойства

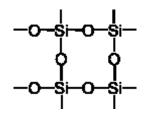
• силан окисляется кислородом:

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$
;

• разлагается: $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$

$$O$$
ксид кремния (IV) (SiO_2) $_n$

 SiO_2 - кварц, горный хрусталь, аметист, агат, яшма, опал, кремнозём (основная часть песка)



 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ - каолинит (основная часть глины) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - ортоклаз (полевой шпат)

Физические свойства

Твёрдое, тугоплавкое вещество, tпл.= 1728°C, tкип.= 2590°C

SiO₂ – Кислотный оксид

При сплавлении взаимодействует с основными оксидами, щелочами, а также с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов:

• с основными оксидами:

$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$$
;

- со щелочами: $SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$;
- с солями: $SiO_2 + CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaSiO_3 + CO_2;$

$$SiO_2 + K_2CO_3 \xrightarrow{t^o} K_2SiO_3 + CO_2;$$

• с плавиковой кислотой:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$
;

 $SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2 [SiF_6]$ (гексафторкремниевая кислота) + $2H_2O$ (реакции лежат в основе процесса травления стекла).

Оксид кремния не растворяется в воде.

Кремниевые кислоты

$$x SiO_2 * y H_2O$$

 $x=1,\,y=1\,\,H_{2}SiO_{3}$ - метакремниевая кислота ;

 $x = 1, y = 2 H_4 SiO_4$ - ортокремниевая кислота и т.д.

 H_2SiO_3 - очень слабая (слабее угольной), непрочная, в воде малорастворима (образует коллоидный раствор), не имеет кислого вкуса.

Получение

Так как оксид кремния нерастворим в воде, то кремниевую кислоту получают реакцией обмена:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3 \downarrow$$

При нагревании она разлагается:

$$H_2SiO_3 - t^0 \rightarrow H_2O + SiO_2$$
.

Отмытый и высушенный гель кремниевой кислоты называется силикагелем. Соли кремниевой кислоты - *силикаты*.

ПОДГРУППА V-А

Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы (подгруппы азота)

Таблица. Электронное строение и физические свойства

Поряд-	Элемент	Электронная	Атомный	ЭО	Степени
ковый		конфигурация	радиус,		окисления
$N_{\underline{0}}$			HM		
7	Азот (N)	[He] $2s^22p^3$	0,075	3,0	-3, -2, -1, +1,
					+2, +3, +4, +5
15	Фосфор (Р)	$[Ne] 3s^23p^3$	0,110	2,1	-3, +1, +3, +5
33	Мышьяк	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$	0,121	2,0	-3, +3, +5
	(As)	_			
51	Сурьма (Sb)	$[Kr] 4d^{10}5s^25p^3$	0,141	1,9	-3, +3, +4, +5
83	Висмут (Ві)	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	0,152	1,9	+3, +5

В ряду -N-P-As-Sb-Bi увеличиваются размеры атомов, ослабляется притяжение валентных электронов к ядру, ослабляются неметаллические свойства, возрастают металлические свойства, ЭО уменьшается.

- N, P типичные неметаллы; As, Sb проявляют неметаллические и металлические свойства ; Bi типичный металл.
- P, As и Ві существуют в твердом состоянии в нескольких модификациях.

Химические свойства

- Основный характер оксидов R₂O₅ увеличивается, а кислотный ослабевает с увеличением порядкового номера;
- Гидроксиды всех элементов в пятивалентном состоянии имеют кислотный характер;
- Основный характер гидроксидов R(OH)₃ увеличивается, а кислотный – ослабевает с увеличением порядкового номера:

$$RO_3^{3-} + 3H^+ \leftrightarrow R(OH)_3 \leftrightarrow R^{3+} + 3OH^- (R - элемент)$$
.

- As, Sb, и Ві плохо растворимы в воде.
- Восстановительные свойства водородных соединений RH₃
 усиливаются, а устойчивость уменьшается с увеличением порядкового номера.

A30T

:N≡N:

Открыт Д.Резерфордом в 1772 г. Основной компонент воздуха (78% по объему, 75,6% по массе). В молекуле имеются одна σ- и две π - связи.

Получение

- Промышленный способ. Перегонка жидкого воздуха.
- Лабораторный способ. Разложение нитрита аммония:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O$$

Химические свойства

Молекула N_2 очень устойчива (три ковалентные связи), поэтому обладает низкой реакционной способностью, тем не менее азот при особых условиях может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства, так как находится в промежуточной степени окисления.

• Восстановитель:

Высокая температура (электрическая дуга, 3000°C)

$$N_2^0 + O_2 \rightarrow 2N^{+2}O$$

(в природе - во время грозы);

- Окислитель:
- а) с водородом (500° С, катализатор, Р):

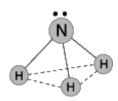
$$N_2^0 + 3H_2 \leftrightarrow 2N^{-3}H_3$$
;

б) с активными металлами (с щелочными и щелочно-земельными металлами):

$$6Li + N_2{}^0 \to 2Li_3N^{-3}; \qquad \qquad 3Mg + N_2{}^0 \ -^{t^o} \!\! \to Mg_3N_2{}^{-3}$$

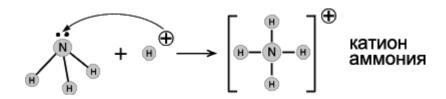
АММИАК (NH₃) Строение

Молекула полярная, имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине, \bot HNH = 107,3°. Атом азота находится в sp³- гибридном состоянии; из четырех гибридных орбиталей азота три участвуют в образовании одинарных связей N-H, а четвертая связь занята неподеленной электронной парой.



Химические свойства

Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму представлено на схеме:



• Аммиак - основание Льюиса. Его раствор в воде (аммиачная вода, нашатырный спирт) имеет щелочную реакцию (лакмус — синий; фенолфталеин — малиновый) из-за образования гидроксиды аммония:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
.

• Аммиак реагирует с кислотами с образованием солей аммония:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$
; $NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$;

- Аммиак восстановитель (окисляется до $N_2^{+1}O$ или $N^{+2}O$);
- При нагревании разлагается:

$$2N^{-3}H_3 \xrightarrow{t^0} N_2^0 + 3H_2;$$

- Горит в кислороде: а) без катализатора $4N^{-3}H_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2^0 + 6H_2O$; б) в присутствии катализатора Pt: $4N^{-3}H_3 + 5O_2 \rightarrow 4N^{+2}O + 6H_2O$;
 - Восстанавливает оксиды некоторых металлов:

$$3Cu^{+2}O + 2N^{-3}H_3 \rightarrow 3Cu^0 + N_2^0 + 3H_2O$$

ОКСИДЫ АЗОТА

$\underline{N_2}^{+1}\underline{O}$	$\underline{N^{+4}O_2}$
оксид азота (I)	оксид азота (IV)
закись азота, "веселящий газ"	двуокись азота, диоксид азота
$N^{+2}O$	$N_{2}^{+5}O_{5}$
оксид азота (II)	оксид азота (V)
окись азота	азотный ангидрид
$\underline{N_2}^{+3}\underline{O_3}$	
оксид азота (III)	
азотистый ангидрид	

АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА

HNO₂ – Азотистая кислота H–O–N=O Физические свойства

Существует только в разбавленных водных растворах.

Получение

Получают действием соляной кислоты на нитриты металлов:

$$AgNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + AgCl \downarrow$$

Химические свойства

• Слабая кислота; ее соли (нитриты) – устойчивы:

$$HNO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_2 + H_2O;$$

• Разлагается при нагревании:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O;$$

• Слабый окислитель (окислительные свойства проявляет только в реакциях с сильными восстановителями):

$$2KNO_{2} + 2KI + 2H_{2}SO_{4} \rightarrow 2K_{2}SO_{4} + I_{2} + 2NO + 2H_{2}O$$

$$2I^{-} - 2\bar{e} \rightarrow I_{2}^{0} \qquad | 1$$

$$NO_{2}^{-} + 2H^{+} + 1\bar{e} \rightarrow NO + H_{2}O \qquad | 2$$

$$2I^{-} + 2NO_{2}^{-} + 4H^{+} \rightarrow I_{2}^{0} + 2NO + 2H_{2}O$$

• Сильный восстановитель:

$$HNO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + 2HCl$$

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

HNO₃ – Азотная кислота

$$H - O - N \stackrel{O}{\swarrow}_{O}$$

Физические свойства

Бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде; $t_{\Pi \Pi}$.= - 41°C; $T_{K \Pi \Pi} = 82,6$ °C, $\rho = 1,52$ г/см³

Получение

• Лабораторный способ:

$$KNO_3 + H_2SO_4$$
(конц) $-^{t^o} \rightarrow KHSO_4 + HNO_3 \uparrow$;

- Промышленный способ. Осуществляется в три этапа:
- а) Окисление аммиака на платиновом катализаторе до NO:

$$4NH_3 + 5O_2 - ^{500^{\circ}C, Pt} \rightarrow 4NO + 6H_2O;$$

б) Окисление кислородом воздуха NO до NO₂:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
;

с) Поглощение NO₂ водой в присутствии избытка кислорода:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4HNO_3$$

Химические свойства

Азотная кислота является очень сильным электролитом.

Диссоциирует в водном растворе практически нацело: $HNO_3 \to H^+ + NO_3^-$. Реагирует:

• с основными оксидами:

$$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O;$$
 $CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O;$

- с основаниями: $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$; $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$;
- вытесняет слабые кислоты из их солей:

$$2HNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

 $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

Азотная кислота - сильный окислитель

• Разлагается на свету и при нагревании:

$$4HNO_3 - t^{\circ C, hv} \rightarrow 2H_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$
:

- Окрашивает белки в оранжево-желтый цвет (при попадании на кожу рук
 "ксантопротеиновая реакция");
- При взаимодействии с металлами никогда не выделяется водород (см. метод. разработку часть I):

металл + HNO₃ \rightarrow соль азотной кислоты + вода + газ (N₂, N₂O, NO, NO₂ или NH₄⁺);

• С неметаллами:

Азотная кислота превращается в NO (или в NO_2); неметаллы окисляются до соответствующих кислот:

$$S^0 + 6HNO_3$$
 (конц) $\rightarrow H_2S^{+6}O_4 + 6NO_2 + 2H_2O;$ $B^0 + 3HNO_3 \rightarrow H_3B^{+3}O_3 + 3NO_2;$ $3P^0 + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 5NO + 3H_3P^{+5}O_4$

ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Фосфор (Р) - открыт алхимиком X. Брандом в 1669 году. В свободном состоянии в природе не встречается.

Электронная конфигурация $1S^22S^22P^63S^23P^3$

Химические свойства.

Фосфор реагирует:

• С кислородом:

$$4P^0 + 5O_2 - t^{\circ C} \rightarrow 2P_2 + 5O_5$$
;

(при недостатке кислорода: $4P^0 + 3O_2 \xrightarrow{t^eC} 2P_2^{+3}O_3$);

• С галогенами и серой: $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$;

$$2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5;$$
 $2P + 5S \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow P_2S_5;$

• С азотной кислотой:

$$3P^0 + 5HN^{+5}O_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3P^{+5}O_4 + 5N^{+2}O\uparrow;$$

• С металлами образует фосфиды, в которых фосфор проявляет степень окисления - 3:

$$2P^0 + 3Mg \rightarrow Mg_3P_2^{-3}$$
;

(фосфид магния легко разлагается водой):

$$Mg_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2PH_3\uparrow(фосфин));$$
 $3Li + P \rightarrow Li_3P^{-3}$

• Со щелочью:

$$4P + 3NaOH + 3H2O \rightarrow PH3 + 3NaH2PO2$$

Реакция диспропорционирования.

${\bf P_2}^{+3}\,{\bf O_3}$ - фосфористый ангидрид (оксид фосфора (III)).

Белые кристаллы, t° пл.= 24° C; t° кип.= 175°C. Существует в виде нескольких модификаций. В парах состоит из молекул P_4O_6 . P_2O_3 соответствует фосфористая кислота H_3PO_3 .

Получение: Окисление фосфора при недостатке кислорода:

$$4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$$

Химические свойства

Для P_2O_3 характерны все свойства кислотных оксидов. Оксид фосфора (III) растворяется в воде с образованием фосфористой кислоты, являющейся слабым электролитом: $P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$.

Является сильным восстановителем и при взаимодействии с кислородом образует оксид фосфора (V): $O_2+P_2^{+3}O_3 \rightarrow P_2^{+5}O_5$

P_2 +5 O_5 - фосфорный ангидрид (оксид фосфора (V)).

Белые кристаллы, $tпл.=570^{\circ}$ C, $tкип.=600^{\circ}$ C, $\rho=2,7$ г/см³. Имеет несколько модификаций. В парах состоит из молекул P_4H_{10} , очень гигроскопичен (используется как осущитель газов и жидкостей).

Получение:

$$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

Химические свойства

Оксид фосфора (V), проявляя кислотные свойства: реагирует с водой, основными оксидами и щелочами:

- $P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$ (метафосфорная кислота); $P_2O_5 + 2H_2O \rightarrow H_4P_2O_7$ (пирофосфорная кислота);
 - $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ (ортофосфорная кислота);
 - $P_2O_5 + 3BaO \rightarrow Ba_3(PO_4)_2$; $P_2O_5 + 6KOH \rightarrow 2K_3PO_4 + 3H_2O$
 - P_2O_5 сильное водоотнимающее средство: $P_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$;

$$P_2O_5 + 2HClO_4 \rightarrow 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

HP+5O3 - Метафосфорная кислота

Получение

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$$

Соли метафосфорной кислоты - метафосфаты (KPO₃ – метафосфат калия)

Химические свойства

Характерны все свойства кислот.

Н₃Р+5О₃ Фосфористая кислота

Бесцветное кристаллическое вещество; tпл.= 74°C, хорошо растворимое в воде.

Получение

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

Химические свойства

• Водный раствор H₃PO₃ - двухосновная кислота средней силы (соли – фосфиты):

$$H_3PO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_3 + 2H_2O;$$

• При нагревании превращается в ортофосфорную кислоту и фосфин:

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$
;

• Проявляет восстановительные свойства:

$$H_3PO_3 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + Hg + 2HCl$$

 $H_3P^{+5}O_4$ Ортофосфорная кислота

Белое твердое вещество, гигроскопичное, хорошо растворимое в воде; $t_{\Pi \Pi} = 42^{o}C, \; \rho \Box = 1,88 \; \Gamma/cm^{3}.$

Диссоциация:

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$$

 $H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$
 $HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$

Ортофосфорная кислота – кислота трехосновная средней силы. Она образует средние соли - ортофосфаты (Na_3PO_4) и два типа кислых солей - дигидрофосфаты (NaH_2PO_4) и гидрофосфаты (Na_2HPO_4).

Получение

- Растворением фосфорного ангидрида в воде: $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$;
- Промышленный способ:
- а) Взаимодействием ортофосфатат кальция с серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2(твердый) + 3H_2SO_4(конц.) \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \downarrow;$$

б) Растворением фосфора в азотной кислоте:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

Химические свойства

Для ортофосфорной кислоты характерны все свойства кислот — неокислителей. При нагревании она превращается в пирофосфорную кислоту.

$$2H_3PO_4 \stackrel{t^o}{\longrightarrow} H_4P_2O_7 + H_2O$$

Качественная реакция на обнаружение в растворе анионов PO_4^{3-} :

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4 \downarrow$$
 (ярко-желтый осадок)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ

\sim				1	U
$-1\pi e v \tau_1$		CTIOCELL	THE IT (ризические	CDOMCTDA
JICKI	JUNNUC	СТООСП	исис	DHOULCKHE	CDUMCIDA.

Поряд- ковый №	Элемент	Относительная атомная масса	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ эВ	Э.О	Степени окисления
8	Кислород (О)	15,9994	[He] 2s ² 2p ⁴	0,066	14,5	3,5	-2, -1, +1, +2
16	Cepa (S)	32,06	[Ne] $3s^23p^4$	0,105	10,5	2,6	-2, +2, +3, +4, +5, +6
34	Селен (Se)	78,96	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$	0,116	9,8	2,01	-2, +4, +6
52	Теллур (Те)	127,60	$[Kr] 4d^{10}5s^25p^4$	0,143	8,6	1,9	-3, +3, +4, +5
84	Полоний (Ро)	208,98	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	0,176	7,8	1,76	+2, +4

КИСЛОРОД

<u>Самый распространенный элемент на Земле</u>; в воздухе - 21% по объему; в земной коре - 49% по массе; в гидросфере - 89% по массе; в составе живых организмов-- до 65% по массе.

Способы получения

- Промышленный способ (перегонка жидкого воздуха).
- Лабораторный способ (разложение некоторых кислородосодержащих веществ):

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow;$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{t_-;MnO_2} \Box 2KCl + 3O_2\uparrow;$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} \Box 2H_2O + O_2\uparrow$$

Химические свойства

Взаимодействие веществ с кислородом называется окислением.

С кислородом реагируют все элементы, кроме Au, Pt, He, Ne и Ar, во всех реакциях (кроме взаимодействия с фтором) кислород является окислителем.

Кислород взаимодействует:

• с неметаллами: $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $S + O_2 \rightarrow SO_2$;

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

• с металлами: $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$;

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO$$

• со сложными веществами: $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$;

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O;$$
 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

O3OH O3

Озон - аллотропная модификация кислорода.

Получение:

$$3O_2 \rightarrow 2O_3$$

- Во время грозы (в природе), (в лаборатории) в озонаторе;
- Действием серной кислоты на пероксид бария:

$$3BaO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3BaSO_4 + 3H_2O + O_3\uparrow$$

Химические свойства

- Неустойчив: $O_3 \rightarrow O_2 + O$;
- Сильный окислитель:

$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2$$

Обесцвечивает красящие вещества, отражает УФ - лучи, уничтожает микроорганизмы.

CEPA

Физические свойства

Твердое кристаллическое вещество желтого цвета, нерастворима в воде, водой не смачивается (плавает на поверхности), $t_{\rm KИП} = 445^{\rm o}$ C.

Получение

- Промышленный метод выплавление из руды с помощью водяного пара.
- Неполное окисление сероводорода (при недостатке кислорода):

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

• Реакция Вакенродера: $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$

Химические свойства

Окислительные свойства серы

$$(S^0 + 2\bar{e} \rightarrow S^{-2})$$

• Сера реагирует со щелочными металлами без нагревания:

$$2Na + S \rightarrow Na_2S$$
;

• с остальными металлами (кроме Au, Pt) - при повышенной t:

$$2Al + 3S - ^{t^o} \rightarrow \square Al_2S_3;$$

$$Zn + S - t^{\circ} \rightarrow \square ZnS$$
:

• с некоторыми неметаллами сера образует бинарные соединения:

$$H_2 + S \rightarrow H_2S$$
; $2P + 3S \rightarrow P_2S_3$; $C + 2S \rightarrow CS_2$

Восстановительные свойства сера проявляет в реакциях с

сильными окислителями:

$$(S - 2\bar{e} \rightarrow S^{+2}; S - 4\bar{e} \rightarrow S^{+4}; S - 6\bar{e} \rightarrow S^{+6})$$

- с кислородом: $S + O_2 t^{\circ} \rightarrow S^{+4}O_2$; $2S + 3O_2 t^{\circ}$; $pt \rightarrow 2S^{+6}O_3$;
- с галогенами (кроме йода):

$$S + Cl_2 \rightarrow S^{+2}Cl_2$$

• с кислотами - окислителями:

$$S + 2H_2SO_4(конц) \rightarrow 3S^{+4}O_2 + 2H_2O;$$
 $S + 6HNO_3(конц) \rightarrow H_2S^{+6}O_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

• Реакции диспропорционирования:

$$3S^0 + 6KOH \rightarrow K_2S^{+4}O_3 + 2K_2S^{-2} + 3H_2O;$$

• сера растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия:

$$S^0 + Na_2S^{+4}O_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$$
 тиосульфат натрия

СЕРОВОДОРОД

Получение:

• взаимодействием с водородом:

$$H_2 + S \leftarrow^{t^o} \rightarrow H_2S$$
;

• действием соляной кислоты на сульфид железа (11):

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Химические свойства

• Раствор H₂S в воде – слабая двухосновная кислота:

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$$
; $HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$; $K_1 = ([H^+] \bullet [HS^-]) / [H_2S] = 1 \bullet 10^{-7}$; $K_2 = ([H^+] \bullet [S^{2-}]) / [HS^-] = 1,3 \bullet 10^{-14}$

Сероводородная кислота образует два ряда солей - средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды).

• Взаимодействует с основаниями:

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O;$$

• H₂S проявляет очень сильные восстановительные свойства:

$$H_2S^{-2} + Br_2 \rightarrow S^0 + 2HBr;$$
 $H_2S^{-2} + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + S^0 + 2HCl;$
 $H_2S^{-2} + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2S^{+6}O_4 + 8HCl;$
 $3H_2S^{-2} + 8HNO_3$ (конц) $\rightarrow 3H_2S^{+6}O_4 + 8NO + 4H_2O;$
 $H_2S^{-2} + H_2S^{+6}O_4$ (конц) $\rightarrow S^0 + S^{+4}O_2 + 2H_2O;$
(при нагревании реакция идет по - иному:
 $H_2S^{-2} + 3H_2S^{+6}O_4$ (конц) $-t^\circ \rightarrow 4S^{+4}O_2 + 4H_2O$)

• Сероводород окисляется:

при недостатке
$$O_2$$
: $2H_2S^{-2} + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2H_2O$; при избытке O_2 : $2H_2S^{-2} + 3O_2 \rightarrow 2S^{+4}O_2 + 2H_2O$;

• Серебро при контакте с сероводородом чернеет:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O;$$

• Качественная реакция на сероводород и растворимые сульфиды - образование темно-коричневого (почти черного) осадка PbS:

$$H_2S + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbS \downarrow + 2HNO_3$$
;

$$Na_2S + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbS \downarrow + 2NaNO_3; Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS \downarrow$$

Одной из основных причин потемнения художественных картин старых мастеров было использование свинцовых белил, которые за несколько веков, взаимодействуя со следами сероводорода в воздухе (образуются в небольших количествах при гниении белков; в атмосфере промышленных регионов и др.) превращаются в PbS.

• Реставрация: $PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4$ (белый) $+ 4H_2O$

Сульфиды

• Растворимые сульфиды сильно гидролизованы, вследствие чего их водные растворы имеют щелочную реакцию:

$$K_2S + H_2O \leftrightarrow KHS + KOH;$$
 $S^{2-} + H_2O \leftrightarrow HS^- + OH^-;$

• Сульфиды металлов, стоящих в ряду напряжений левее железа(включительно), растворимы в сильных кислотах:

$$ZnS + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S\uparrow;$$
 $HgS + H_2SO_4 \neq$

Нерастворимые сульфиды можно перевести в растворимое состояние действием концентрированной HNO₃:

$$FeS_2 + 8HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 5NO + 2H_2O;$$

• Водорастворимые сульфиды растворяют серу с образованием полисульфидов: $Na_2S + nS \rightarrow Na_2S_{n+1}$ (1 < n < 5).

Полисульфиды при окислении превращаются в тиосульфаты, например: $2Na_2S_2 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2S_2O_3$

На различной растворимости сульфидов и различной окраске многих из них основан качественный анализ катионов.

ОКСИДЫ СЕРЫ

Оксид серы IV

SO₂ (сернистый ангидрид; сернистый газ)



Физические свойства

Бесцветный газ с резким запахом; хорошо растворим в воде (в 1V H_2O растворяется 40V SO_2 при н.у.); tпл. = -75,5°C; tкип. = -10°C. Обесцвечивает многие красители, убивает микроорганизмы.

Получение

- При сжигании серы в кислороде: $S + O_2 \rightarrow SO_2$;
- 2) Окислением сульфидов: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2\uparrow;$
- Обработкой солей сернистой кислоты минеральными кислотами:

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O;$$

• При окислении металлов концентрированной серной кислотой:

$$Cu + 2H_2SO_4$$
(конц) $\rightarrow CuSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$

Химические свойства

• Сернистый ангидрид - кислотный оксид. При растворении в воде образуется слабая и неустойчивая сернистая кислота H_2SO_3 (существует только в водном растворе):

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3$$
; $H_2SO_3 \leftarrow^{K_1} \rightarrow H^+ + HSO_3^-$; $HSO_3^- \leftarrow^{K_2} \rightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$; $K_1 = ([H^+] \cdot [HSO_3^-]) / [H_2SO_3] = 1,6 \cdot 10^{-2}$

H₂SO₃ образует два ряда солей - средние (сульфиты) и кислые (бисульфиты, гидросульфиты):

$$Ba(OH)_2 + SO_2 \rightarrow BaSO_3 \downarrow (сульфит бария) + H_2O;$$

 $Ba(OH)_2 + 2SO_2 \rightarrow Ba(HSO_3)_2 (гидросульфит бария);$

• Реакции окисления $(S^{+4} - 2\bar{e} \to S^{+6});$

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr;$$

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Водные растворы сульфитов щелочных металлов окисляются на воздухе:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4; \quad 2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-};$$

• Реакции восстановления (S⁺⁴ + 4 \bar{e} \rightarrow S⁰): SO₂ + C $^{-t^{\circ}}$ \rightarrow S + CO₂;

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Оксид серы VI

SO₃ (серный ангидрид)



Физические свойства

Бесцветная летучая жидкость, $t_{\Pi \Pi} = 17^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 66^{\circ}\text{ C}$; на воздухе "дымит", сильно поглощает влагу (хранят в запаянных сосудах):

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Твердый SO_3 существует в трех модификациях. SO_3 хорошо растворяется в 100%-ной серной кислоте, этот раствор называется олеумом.

Получение

- Окисление SO_2 : $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{кат; 450°C}} 2SO_3$;
- Термическое разложение сульфата железа (111):

$$Fe_2(SO_4)_3 \stackrel{t^{\circ}}{\longrightarrow} Fe_2O_3 + 3SO_3 \uparrow$$

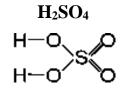
Химические свойства

• Серный ангидрид - кислотный оксид. При растворении в воде дает сильную двухосновную серную кислоту:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
; $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$; $HSO_4^- \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. H_2SO_4 образует два ряда солей - средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты): $2NaOH + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$; $NaOH + SO_3 \rightarrow NaHSO_4$;

• SO_3 – сильный окислитель.

СЕРНАЯ КИСЛОТА



Физические свойства

Тяжелая маслянистая жидкость ("купоросное масло"); $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$; нелетучая, хорошо растворима в воде — с сильным нагревом; $t_{\Pi \Pi} = 10,3^{\circ}\text{C}$, $t_{KU\Pi} = 296^{\circ}\text{C}$, очень гигроскопична, обладает водоотнимающими свойствами (обугливание бумаги, дерева, сахара).

Помните!

Кислоту вливать малыми порциями в воду, а не наоборот!

Химические свойства

 H_2SO_4 - сильная двухосновная кислота.

Взаимодействует:

- с металлами:
- а) разбавленная серная кислота растворяет только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода:

$$Zn^{0} + H_{2}^{+1}SO_{4}(pa36) \rightarrow Zn^{+2}SO_{4} + H_{2}^{0} \uparrow$$

б) концентрированная $H_2^{+6}SO_4$ — сильный окислитель; при взаимодействии с металлами (кроме Au, Pt) может восстанавливаться до $S^{+4}O_2$, S^0 или H_2S^{-2} (без нагревания не реагируют также Fe, Al, Cr - пассивируются):

$$\begin{split} 2Ag^{0} + 2H_{2}^{+6}SO_{4} &\to Ag_{2}^{+1}SO_{4} + S^{+4}O_{2}\uparrow + 2H_{2}O; \\ 8Na^{0} + 5H_{2}^{+6}SO_{4} &\to 4Na_{2}^{+1}SO_{4} + H_{2}S^{-2}\uparrow + 4H_{2}O \end{split}$$

• концентрированная $H_2S^{+6}O_4$ реагирует при нагревании с некоторыми неметаллами за счет своих сильных окислительных свойств, превращаясь в соединения серы более низкой степени окисления, (например, $S^{+4}O_2$):

$$C^0 + 2H_2S^{+6}O_4(\text{конц}) \rightarrow C^{+4}O_2\uparrow + 2S^{+4}O_2\uparrow + 2H_2O;$$
 $S^0 + 2H_2S^{+6}O_4(\text{конц}) \rightarrow 3S^{+4}O_2\uparrow + 2H_2O;$ $2P^0 + 5H_2S^{+6}O_4(\text{конц}) \rightarrow 5S^{+4}O_2 + 2H_3P^{+5}O_4 + 2H_2O;$

• с основными оксидами:

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

• с гидроксидами:

$$\begin{aligned} &H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O; &H^+ + OH^- \rightarrow H_2O; \\ &H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O; &2H^+ + Cu(OH)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O; \end{aligned}$$

• вступает в обменные реакции с солями:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HCl; \quad Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Образование белого осадка $BaSO_4$ (нерастворимого в кислотах) используется для идентификации серной кислоты и растворимых сульфатов.

ЭЛЕМЕНТЫ VII –А ГРУППЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Галогены (от греч. halos - соль и genes - образующий) - элементы главной подгруппы VII группы периодической системы: фтор, хлор, бром, йод, астат.

Таблица. Электронное строение и некоторые свойства атомов и молекул

галогенов

Символ элемента	F	Cl	Br	I	At
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Строение внешнего	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	6s ² 6p ⁵
электронного слоя					
Относительная	4,0	3,0	2,8	2,5	~2,2
электроотрицательность					
(ЭО)					
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	_

Степени окисления	-1	-1, +1, +3,	-1, +1, +4,	-1, +1, +3,	_
		+4, +5, +7	+5, +7	+5, +7	
Агрегатное состояние	Бледно-зел.	Зел-желт.	Бурая	Темн-фиол.	Черные
	газ	газ	жидкость	кристаллы	кристаллы
t°пл.(°С)	-219	-101	-8	114	227
` '					
t°кип.(°С)	-183	-34	58	185	317

- Общая электронная конфигурация внешнего энергетического уровня nS^2nP^5 .
- С возрастанием порядкового номера элементов увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства (увеличиваются металлические свойства); галогены сильные окислители, окислительная способность элементов уменьшается с увеличением атомной массы.
- Молекулы галогенов состоят из двух атомов: F₂, Cl₂, Br₂, I₂;
- С увеличением атомной массы окраска становится более темной, возрастают температуры плавления и кипения, а также плотность.
- Сила галогеноводородных кислот возрастает с увеличением атомного радиуса галогена в ряду: HF, HCl, HBr, HI.
- 6) Галогены могут образовывать соединения друг с другом (например, BrCl)

ФТОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Получение

Получают электролизом расплава гидрофторида калия КНГ₂:

на аноде: 2F - $2\bar{e} \rightarrow F_2{}^0$

Химические свойства

 F_2 - самый сильный окислитель из всех веществ:

- $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$;
- $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$ (со взрывом);

• $Cl_2 + F_2 \rightarrow 2ClF$

Фтористый водород

Физические свойства

Бесцветный газ, хорошо растворим в воде t° пл. = - 83,5°C; t° кип. = 19,5°C; Получение:

Действием серной кислоты на фторид кальция:

$$CaF_2 + H_2SO_4$$
 (конц.) $ightarrow$ $CaSO_4 + 2HF$

Химические свойства

• Раствор НГ в воде - слабая электролит (плавиковая):

$$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$$

Соли плавиковой кислоты – фториды;

• Плавиковая кислота растворяет стекло:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2H_2O;$$

 $SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2[SiF_6]$ гексафторкремниевая кислота

ХЛОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Физические свойства

Газ желто-зеленого цвета, tпл. = -101°C, tкип. = -34°C.

Получение

• Окислением ионов СГ сильными окислителями:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O;$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 2KCl + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O;$$

• электролизом раствора NaCl (промышленный способ):

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$$

Химические свойства

Хлор - сильный окислитель. Взаимодействует:

- с металлами: 2Na + Cl₂ \rightarrow 2NaCl; Ni + Cl₂ \rightarrow NiCl₂; 2Fe + 3Cl₂ \rightarrow 2FeCl₃;
- с неметаллами: $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} \rightarrow 2HCl;$ $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3;$

- с водой: $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$;
- со щелочами: $Cl_2 + 2KOH \xrightarrow{-5^{\circ}C} \rightarrow \Box KCl + KClO + H_2O;$

$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{-40^{\circ}C} \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O;$$

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaOCl_2$$
 (хлорная известь) + H_2O ;

• Вытесняет бром и йод из галогеноводородных кислот и их солей:

$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2;$$
 $Cl_2 + 2HBr \rightarrow 2HCl + Br_2$

Соединения хлора

Хлористый водород

Физические свойства

Бесцветный газ с резким запахом, ядовитый, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде (1: 400). $t_{\Pi \Pi} = -114^{\circ}\text{C}$, t_{K} $t_{$

Получение

- Синтетический способ (промышленный): $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$;
- Гидросульфатный способ (лабораторный):

$$NaCl(тв.) + H_2SO_4(конц.) \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Химические свойства

• Раствор HCl в воде - соляная кислота - сильная кислота:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Реагирует:

• с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow;$$

- с оксидами металлов: $MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$;
- с основаниями и аммиаком: $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$;

$$3HCl + Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O;$$
 $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl;$

• с солями: $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$;

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + HNO_3$$

Образование белого осадка хлорида серебра, нерастворимого в минеральных кислотах используется в качестве качественной реакции для обнаружения анионов Cl⁻ в растворе.

Хлориды металлов - соли соляной кислоты, их получают взаимодействием металлов с хлором или реакциями соляной кислоты с металлами, их оксидами и гидроксидами; путем обмена с некоторыми солями:

$$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3;$$
 $Mg + 2H\text{Cl} \rightarrow Mg\text{Cl}_2 + H_2\uparrow;$ $CaO + 2H\text{Cl} \rightarrow Ca\text{Cl}_2 + H_2O;$ $Ba(OH)_2 + 2H\text{Cl} \rightarrow Ba\text{Cl}_2 + 2H_2O;$ $Pb(NO_3)_2 + 2H\text{Cl} \rightarrow Pb\text{Cl}_2\downarrow + 2HNO_3$

Большинство хлоридов растворимы в воде (за исключением хлоридов серебра, свинца и одновалентной ртути).

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ ХЛОРА

Хлорноватистая кислота HCl⁺¹O

H-O-Cl

Физические свойства

Существует только в виде разбавленных водных растворов.

Получение

Получают растворением хлора в воде: $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HClO$

Химические свойства

HClO - слабая кислота и сильный окислитель:

• Разлагается, выделяя атомарный кислород:

$$HClO \xrightarrow{\text{Ha cBeTy}} \Box HCl + O \uparrow;$$

• Со щелочами образует соли – гипохлориты:

$$HClO + KOH \rightarrow KClO + H_2O;$$

• HClO - сильный окислитель:

$$2HI + HCIO \rightarrow I_2 + HCI + H_2O$$

Хлористая кислота HCl+3O2

Физические свойства: существует только в водных растворах.

Получение

Образуется при взаимодействии пероксида водорода с оксидом хлора (IV), который получают из бертоллетовой соли и щавелевой кислоты в

среде H_2SO_4 : $2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + 2ClO_2\uparrow + 2H_2O;$

$$2ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HClO_2 + O_2\uparrow$$

Химические свойства

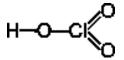
 $HClO_2$ - слабая кислота и сильный окислитель; соли хлористой кислоты – хлориты получают взаимодействием кислоты со щелочью:

$$HClO_2 + KOH \rightarrow KClO_2 + H_2O$$

Кислота диспропорционирует согласно уравнению:

$$4HClO_2 \rightarrow HCl + HClO_3 + 2ClO_2 \uparrow + H_2O$$

Хлорноватая кислота HCl+5O3



Физические свойства:

Устойчива только в водных растворах.

Получение

Получают действием на соли хлористой кислоты серной кислотой:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_3 + BaSO_4 \downarrow$$

Химические свойства

 $HClO_3$ - Сильная кислота и сильный окислитель; соли хлорноватой кислоты - хлораты: $6P + 5HClO_3 \rightarrow 3P_2O_5 + 5HCl;$

$$HClO_3 + KOH \rightarrow KClO_3 + H_2O$$

KClO₃ - Бертоллетова соль; ее получают при пропускании хлора через подогретый (40°C) раствор КОН:

$$3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Бертоллетову соль используют в качестве окислителя; при нагревании она разлагается: $4KClO_3 - ^{6e_3 \text{ кат}} \rightarrow \Box KCl + 3KClO_4$; $2KClO_3 - ^{MnO2 \text{ кат}} \rightarrow \Box 2KCl + 3O_2 \uparrow$

Хлорная кислота HCl⁺⁷O₄

Физические свойства:

Бесцветная жидкость, t° кип. = 25°C, t° пл.= -101°C.

Получение

Взаимодействием перхлоратов щелочных металлов с серной кислотой:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HClO_4$$

Химические свойства

 $HClO_4$ - очень сильная кислота и очень сильный окислитель; соли хлорной кислоты - перхлораты.

Хлорная кислота:

- Реагирует со щелочами: $HClO_4 + KOH \rightarrow KClO_4 + H_2O$;
- При нагревании хлорная кислота и ее соли разлагаются:

$$4HClO_4 \xrightarrow{t^{\circ}} 4ClO_2 \uparrow + 3O_2 \uparrow + 2H_2O;$$

$$KClO_4 \xrightarrow{t^{\circ}} KCl + 2O_2 \uparrow$$

БРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Бром Вг₂ - открыт Ж. Баларом в 1826 г.

Физические свойства

Бурая жидкость с тяжелыми ядовитыми парами; имеет неприятный запах; ρ = 3,14 г/см³; t°пл. = -8°C; t°кип. = 58°C.

Получение

Окислением ионов Br - сильными окислителями:

$$MnO_2 + 4HBr \rightarrow MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$$
; $Cl_2 + 2KBr \rightarrow 2KCl + Br_2$

Химические свойства

В свободном состоянии бром - сильный окислитель; а его водный раствор - "бромная вода" (содержащий 3,58% брома) обычно используется в качестве слабого окислителя.

Бром реагирует:

- с металлами: $2Al + 3Br_2 \rightarrow 2AlBr_3$;
- с неметаллами: $H_2 + Br_2 \leftrightarrow 2HBr$; $2P + 5Br_2 \rightarrow 2PBr_5$;
- с водой и щелочами: $Br_2 + H_2O \leftrightarrow HBr + HBrO$;

$$Br_2 + 2KOH \rightarrow KBr + KBrO + H_2O;$$

• с сильными восстановителями: $Br_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2HBr$;

$$Br_2 + H_2S \rightarrow S + 2HBr$$

Бромистый водород НВг

Физические свойства

Бесцветный газ, хорошо растворим в воде; tкип. = - 67°C; tпл. = -87°C.

Получение

• действием на бромиды раствором ортофосфорной кислоты:

$$2NaBr + H_3PO_4 - ^{t^{o}C} \rightarrow Na_2HPO_4 + 2HBr\uparrow;$$

• Гидролизом бромида фосфора: $PBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HBr\uparrow$

Химические свойства

Водный раствор бромистого водорода - бромистоводородная кислота еще более сильная, чем соляная. Она вступает в те же реакции, что и HCl:

• С металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода:

$$Mg + 2HBr \rightarrow MgBr_2 + H_2\uparrow;$$

- с оксидами металлов: $CaO + 2HBr \rightarrow CaBr_2 + H_2O$;
- с основаниями и аммиаком: NaOH + HBr \rightarrow NaBr + H₂O;

$$Fe(OH)_3 + 3HBr \rightarrow FeBr_3 + 3H_2O; NH_3 + HBr \rightarrow NH_4Br;$$

• 5) с солями: $MgCO_3 + 2HBr \rightarrow MgBr_2 + H_2O + CO_2\uparrow$;

$$AgNO_3 + HBr \longrightarrow AgBr {\downarrow} + HNO_3$$

Соли бромистоводородной кислоты называются бромидами. Последняя реакция - образование желтого, нерастворимого в кислотах осадка бромида серебра служит для обнаружения аниона ${\rm Br}^{-}$ в растворе.

• HBr - сильный восстановитель:

2HBr +
$$H_2SO_4$$
(конц.) \rightarrow Br₂ + SO_2 ↑ + $2H_2O$;
2HBr + $Cl_2 \rightarrow 2HCl + Br_2$

Из кислородных кислот брома известны слабая бромноватистая $HBr^{+1}O$ и сильная бромноватая $HBr^{+5}O_3$.

ИОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Йод І₂ - открыт Б. Куртуа в 1811 г.

Физические свойства

Кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета с металлическим блеском. ρ = 4,9 г/см³; tпл.= 114°C; tкип.= 185°C. Хорошо растворим в органических растворителях (спирте, CCl₄).

Получение

Окислением ионов І- сильными окислителями:

$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2;$$

$$2KI + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

Химические свойства

Иод взаимодействует:

- с металлами: $2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3$;
- с водородом: $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$;
- с сильными восстановителями: $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$;

$$I_2 + H_2S \rightarrow S + 2HI$$
;

• со щелочами: $3I_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$

Йодистый водород

Физические свойства

Бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде, tкип. = - 35° C; tпл. = - 51° C.

Получение

Получают взаимодействием:

• иода с сероводородной кислотой:

$$I_2 + H_2S \rightarrow S + 2HI$$
;

• фосфора с иодом: $2P + 3I_2 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 6HI\uparrow$

Химические свойства

Раствор HI в воде - сильная йодистоводородная кислота:

$$HI \rightarrow H^+ + I^-$$
;

Соли йодистоводородной кислоты - йодиды (др. реакции HI см. св-ва HC1 и HBr)

• НІ - очень сильный восстановитель:

$$2HI+Cl_2 \rightarrow 2HCl+I_2;$$
 $8HI+H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow 4I_2+H_2S+4H_2O;$ $5HI+6KMnO_4+9H_2SO_4 \rightarrow 5HIO_3+6MnSO_4+3K_2SO_4+9H_2O;$

• Идентификация анионов I в растворе производят с помощью реакций:

$$NaI + AgNO_3 \rightarrow AgI \downarrow + NaNO_3;$$

 $HI + AgNO_3 \rightarrow AgI \downarrow + HNO_3$

Образуется темно-желтый осадок йодида серебра, нерастворимый в кислотах.

Кислородные кислоты йода

Йодноватая кислота НІ+5О3

Бесцветное кристаллическое вещество, tпл.= 110° C, хорошо растворимое в воде.

Получение

Получают взаимодействием иода с азотной кислотой:

$$3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3 + 10NO\uparrow + 2H_2O$$

HIO₃ - сильная кислота (соли - йодаты) и сильный окислитель.

Йодная кислота Н5І+7О6

Кристаллическое гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде, tпл.= 130°C. Слабая кислота (соли - перйодаты); сильный окислитель.

2-б. МЕТАЛЛЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА

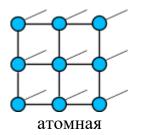
Положение металлов в периодической таблице

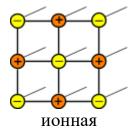
Если в периодической таблице элементов Д.И.Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то слева внизу по диагонали будут находиться элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных

подгрупп), а справа вверху – элементы-неметаллы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), образуют оксиды и гидроксиды амфотерного характера.

К элементам - металлам относятся s - элементы I и II групп, все d- и f - элементы, а также p- элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb,Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы — металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Общие свойства металлов. Виды кристаллических решеток







Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы; между ними перемещаются относительно свободные электроны.

Общие физические свойства

Объясняются особым строением кристаллической решетки - наличием свободных электронов ("электронного газа").

- Пластичность способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы. В ряду Au,Ag,Cu,Sn,Pb,Zn,Fe уменьшается;
- Блеск, обычно серый цвет и непрозрачность. Это связано с взаимодействием свободных электронов с падающими на металл квантами света;
- Электропроводность. Объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному под влиянием небольшой разности потенциалов. В ряду Ag,Cu,Al,Fe уменьшается. При нагревании электропроводность

уменьшается, т.к. с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение "электронного газа".

- Теплопроводность. Закономерность та же. Обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла. Наибольшая теплопроводность у висмута и ртути.
- Твердость. Самый твердый хром (режет стекло); самые мягкие щелочные металлы калий, натрий; рубидий и цезий режутся ножом.
- Плотность. Она тем меньше, чем меньше атомная масса металла и чем больше радиус его атома (самый легкий литий (ρ =0,53 г/см³); самый тяжелый осмий (ρ = 22,6 г/см³). Металлы, имеющие ρ < 5 г/см³, считаются "легкими металлами".
- Температуры плавления и кипения. Самый легкоплавкий металл ртуть (т.пл. = 39°С), самый тугоплавкий металл вольфрам (t°пл. = 3390°С). Металлы с t°пл. выше 1000°С считаются тугоплавкими, ниже низкоплавкими.

Обшие химические свойства металлов

Металлы восстановители: $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$

І. Реакции с неметаллами:

- с кислородом: $2Mg^0 + O_2 \longrightarrow 2Mg^{+2}O;$
- с серой: $Hg^0 + S \rightarrow Hg^{+2}S$;
- с галогенами: $Ni + Cl_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow Ni^{+2}Cl_2$;
- c азотом: $3Ca^0 + N_2 {}^{t^0}C \rightarrow Ca_3^{+2}N_2$;
- c фосфором: $3Ca^0 + 2P \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow Ca_3P_2$;
 - с водородом (реагируют только щелочные и щелочноземельные металлы): $2Li^0 + H_2 \rightarrow 2Li^{+1}H;$ $Ca^0 + H_2 \rightarrow Ca^{+2}H_2$

II. Реакции с кислотами:

• Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до Н восстанавливают кислоты-неокислители до водорода:

$$\begin{split} Mg^{0} + 2HCl &\to Mg^{+2}Cl_{2} + H_{2}^{0}\uparrow; \qquad Mg^{0} + 2H^{+} \to Mg^{2+} + H_{2}^{0}\uparrow; \\ 2Al^{0} + 6HCl &\to 2AlCl_{3} + 3H_{2}^{0}\uparrow; \qquad 2Al^{0} + 6H^{+} \to 2Al^{3+} + 3H_{2}^{0}\uparrow; \\ 6Na^{0} + 2H_{3}PO_{4} &\to 2Na_{3}^{+1}PO_{4} + 3H_{2}\uparrow; \qquad 6Na^{0} + 6H^{+} \to 6Na^{+} + 3H_{2}^{0}\uparrow; \end{split}$$

Восстановление металлами кислот-окислителей смотри в разделах: "окислительно-восстановительные реакции", "серная кислота", "азотная кислота".

III. Взаимодействие с водой:

• Активные (щелочные и щелочноземельные металлы) образуют растворимое основание и водород:

$$2Na^{0} + 2H_{2}O \rightarrow 2Na^{+1}OH + H_{2}^{0};$$
 $2Na^{0} + 2H_{2}O \rightarrow 2Na^{1+} + 2OH^{1-} + H_{2}^{0}\uparrow;$ $Ca^{0} + 2H_{2}O \rightarrow Ca^{+2}(OH)_{2} + H_{2}^{0}\uparrow;$ $Ca^{0} + 2H_{2}O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{1-} + H_{2}^{0}\uparrow;$

• Металлы средней активности окисляются водой при нагревании до оксида:

$$Zn^0 + H_2O \xrightarrow{t^{\circ}C} \to Zn^{+2}O + H_2^0\uparrow;$$

- Неактивные (Au, Ag, Pt) не реагируют;
- Вытеснение более активными металлами менее активных металлов из растворов их солей:

$$\begin{split} Cu^{0} + Hg^{+2}Cl_{2} &\to Hg^{0} + Cu^{+2}Cl_{2}; \quad Cu^{0} + Hg^{2+} \to Cu^{2+} + Hg^{0} \; ; \\ Fe^{0} + Cu^{+2}SO_{4} &\to Cu^{0} + Fe^{+2}SO_{4}; \quad Fe^{0} + Cu^{2+} \to Cu^{0} + Fe^{2+}; \end{split}$$

ПОДГРУППА ЖЕЛЕЗА

Свойства элементов подгруппы железа

Атомный	Название	Электронная	tпл.	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	°C		радиус,	окисления
					НМ	
26	Железо Fe	[Ar] 3d64s2	1535	1,64	0,128	0, +2, +3, +6
27	Кобальт Со	$[Ar] 3d^74s^2$	1495	1,7	0,125	0, +2,+3
28	Никель Ni	[Ar] 3d8 4s2	1453	1,75	0,124	0, +1,+2,+3

Получение металлов подгруппы железа

Восстановлением из оксидов углём или оксидом углерода (II)

FeO + C
$$\rightarrow$$
 Fe + CO; Fe₂O₃ + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO₂;
NiO + C \rightarrow Ni + CO; Co₂O₃ + 3C \rightarrow 2Co + 3CO

Железо

d- элемент VIII группы; порядковый номер -26; атомная масса -56; $(26p_1^1; 30 n_0^1), 26\bar{e}$. Электронная формула : $1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{3d^64s^2}$. Металл средней активности, восстановитель. Основные степени окисления - +2, +3.

Железо и его соединения

Химические свойства

• На воздухе железо легко окисляется в присутствии влаги (ржавление):

$$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{ O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$$
;

Накалённая железная проволока горит в кислороде, образуя окалину - оксид железа (II, III): $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$;

• При высокой температуре (700–900°С) железо реагирует с парами воды:

 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow;$

• Железо реагирует с неметаллами при нагревании:

$$2Fe + 3Br_2 - {}^{t^o\!C}\!\! \to 2FeBr_3; \qquad Fe + S - {}^{t^o\!C}\!\! \to FeS;$$

• Железо легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах:

Fe + 2HCl
$$\rightarrow$$
 FeCl₂ + H₂ \uparrow ; Fe + H₂SO₄(pa₃6.) \rightarrow FeSO₄ + H₂ \uparrow ;

- В концентрированных кислотах—окислителях железо растворяется только при нагревании:
 - 2Fe + 6H₂SO₄(конц.) $-^{t^{\circ}C} \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 \uparrow + 6H_2O;$ Fe + 6HNO₃(конц.) $-^{t^{\circ}C} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 \uparrow + 3H_2O;$

(на холоде концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо);

• Железо вытесняет металлы, стоящие правее его в ряду напряжений из растворов их солей: $Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu \downarrow$

Соединения железа((II)

Гидроксид железа (II)- Fe(OH)2

Образуется при действии растворов щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха: $FeCl + 2KOH \rightarrow 2KCl + Fe(OH)_2 \downarrow$. $Fe(OH)_2 - слабое$ основание, растворимо в сильных кислотах:

$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O; \qquad Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O.$$

При прокаливании $Fe(OH)_2$ без доступа воздуха образуется оксид железа (II) FeO: $Fe(OH)_2 \xrightarrow{t^{eC}} FeO + H_2O$

В присутствии кислорода воздуха белый осадок $Fe(OH)_2$, окисляясь, буреет — образуя гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$:

$$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$$

Соединения железа (II) обладают восстановительными свойствами, они легко превращаются в соединения железа (III) под действием окислителей:

$$10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O};$$

 $6\text{FeSO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Соединения железа склонны к комплексообразованию

(координационное число=6):
$$FeCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Fe(NH_3)_6]Cl_2;$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$
(жёлтая кровяная соль)

Качественная реакция на Fe²⁺

При действии гексацианоферрата (III) калия K_3 [Fe(CN)₆] (красной кровяной соли) на растворы солей двухвалентного железа образуется синий осадок (турнбулева синь):

$$\begin{split} 3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] &\to Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2SO_4; \\ 3Fe^{2+} + 3SO_4^{2-} + 6K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{3-} &\to Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 6K^+ + 3SO_4^{2-}; \\ 3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} &\to Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow \end{split}$$

Соединения железа(III)

Оксид железа (III)

Образуется при сжигании сульфидов железа, например, при обжиге пирита: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2\uparrow$ или при прокаливании солей железа:

$$2\text{FeSO}_4 \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2\uparrow + \text{SO}_3\uparrow$$

Fe₂O₃ - оксид, проявляющий амфотерные свойства:

$$\begin{split} Fe_2O_3 + 6HC1 & -^{t^{o}C} \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O; \quad Fe_2O_3 + 6H^+ & -^{t^{o}C} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O; \\ Fe_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O & -^{t^{o}C} \longrightarrow 2Na[Fe(OH)_4]; \\ Fe_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O & -^{t^{o}C} \longrightarrow 2[Fe(OH)_4]^- \end{split}$$

Гидроксид железа (III)

Образуется при действии растворов щелочей на соли железа (III): выпадает в виде красно-бурого осадка:

$$Fe(NO_3)_3 + 3KOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3KNO_3; Fe^{3+} + 3OH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

 $Fe(OH)_3 -$ более слабый электролит, чем гидроксид железа (II).

Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряд иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а поэтому, Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид-ионы, т.е. $Fe(OH)_2$ более легко диссоциирует. В связи с этим соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа (III) - очень сильно. Гидролизом объясняется и цвет растворов солей Fe(III): несмотря на то, что ион Fe^{3+} почти бесцветен, содержащие его растворы окрашены в жёлтобурый цвет, что объясняется присутствием гидроксоионов железа или молекул $Fe(OH)_3$, которые образуются благодаря гидролизу:

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H^+;$$

$$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + H^+;$$

$$[Fe(OH)_2]^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$$

При нагревании окраска темнеет, а при прибавлении кислот становится более светлой вследствие подавления гидролиза. Fe(OH)₃ обладает амфотерностью: он растворяется в разбавленных кислотах и в концентрированных растворах щелочей:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \rightarrow FeCl_3 + 3H_2O;$$
 $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O;$ $Fe(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Fe(OH)_4];$ $Fe(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Fe(OH)_4]^-$

Соединения железа (III) - слабые окислители, реагируют с сильными восстановителями: $2Fe^{+3}Cl_3 + H_2S^{-2} \rightarrow S^0 + 2Fe^{+2}Cl_2 + 2HCl$

Качественные реакции на Fe³⁺

 При действии гексацианоферрата (II) калия К₄[Fe(CN)₆] (жёлтой кровяной соли) на растворы солей трёхвалентного железа образуется синий осадок (берлинская лазурь):

$$4FeCl_{3} + 3K_{4}[Fe(CN)_{6}] \rightarrow Fe_{4}[Fe(CN)_{6}]_{3} \downarrow + 12KCl;$$

$$4Fe^{3+} + \frac{12Cl^{-}}{12K^{+}} + 3[Fe(CN)_{6}]^{4-} \rightarrow Fe_{4}[Fe(CN)_{6}]_{3} \downarrow + \frac{12K^{+}}{12K^{+}} + \frac{12Cl^{-}}{3K^{+}};$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_{6}]^{4-} \rightarrow Fe_{4}[Fe(CN)_{6}]_{3} \downarrow$$

• При добавлении к раствору, содержащему ионы Fe^{3+} роданистого калия или аммония появляется интенсивная кроваво-красная окраска тиоцианата железа(III): $FeCl_3 + 3NH_4CNS \rightarrow 3NH_4Cl + Fe(CNS)_3$ (при взаимодействии же тиоционат ионов с Fe^{2+} раствор остаётся практически бесцветным).

Кобальт и его соединения

По химической активности кобальт уступает железу. Он легко растворяется в кислотах - окислителях и медленно в обычных кислотах:

$$Co + 2HCl \rightarrow CoCl_2 + H_2\uparrow$$

В простых соединениях у кобальта наиболее устойчива степень окисления +2, в комплексных – +3. Водные растворы солей кобальта (II) обычно окрашены в розовый цвет.

Гидроксид кобальта (II)

Образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):

$$CoSO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + Co(OH)_2 \downarrow$$

На воздухе розовый осадок $Co(OH)_2$ постепенно буреет, превращаясь в гидроксид кобальта (III):

$$4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Co}(\text{OH})_3$$

 $Co(OH)_2$ - слабое основание, растворимое в сильных кислотах:

$$Co(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CoCl_2 + 2H_2O$$

При прокаливании Co(OH)₂ образует оксид кобальта (II) CoO:

$$Co(OH)_2 \longrightarrow CoO + H_2O$$

Ссоединения кобальта склонны к комплексообразованию (координационное число=6):

$$Co(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)](OH)_2$$

Никель и его соединения

Никель легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и медленно в соляной и серной кислотах: $Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2\uparrow$. Ион Ni^{2+} в водных растворах имеет зелёную окраску. Для никеля наиболее характерна степень окисления +2. Оксид и гидроксид никеля проявляют основный характер:

$$NiO + H_2SO_4 - ^{t^oC} \rightarrow NiSO_4 + H_2O;$$
 $NiCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow (зелёный) + 2NaCl;$
 $Ni(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + 2H_2O$

Гидроксид никеля (П) может давать комплексы с аммиаком:

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2$$

ПОДГРУППА МАРГАНЦА

Побочная подгруппа VII группы

Свойства элементов подгруппы марганца

Атомный	Название	Электронная	ρ,	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	Γ/cm^3		радиус,	окисления
					HM	
25	Марганец Мп	[Ar] $3d^54s^2$	7,45	1,6	0,131	+2,+3,+4,
						+5,+6,+7
43	Технеций Тс	$[Kr] 4d^55s^2$	11,5	1,36	0,136	+2,+3,+4,
						+5,+6,+7
75	Рений Re	[Xe] $4f^{14}5d^56s^2$	20,53	1,46	0,137	+3,+4,+5,
						+6,+7

Физические свойства:

Серебристо-белые, тугоплавкие металлы.

Химические свойства

• В ряду Mn – Tc – Re химическая активность понижается. Mn – металл средней активности, в ряду напряжений стоит до водорода и растворяется в соляной и серной кислотах:

$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2 \uparrow$$

Re и Tc стоят в ряду напряжений после водорода. Они реагируют только с азотной кислотой:

$$3Tc + 7HNO_3 \rightarrow 3HTcO_4 + 7NO\uparrow + 2H_2O;$$

• С увеличением степени окисления металлов усиливается кислотный характер оксидов и гидроксидов. (RO – основные; R_2O_7 – кислотные, им соответствуют кислоты HRO₄).

Марганец и его соединения

Марганец

Получение

Марганец получают алюмотермическим способом из природного соединения MnO_2 : $3MnO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Mn$

Химические свойства

Mn - металл средней активности. На воздухе покрывается тонкой оксидной плёнкой. Реагирует с неметаллами, например, с серой:

$$Mn + S \rightarrow MnS$$

Растворяется в кислотах: $Mn + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2\uparrow$. При этом образуются соединения двухвалентного марганца.

Соединения Mn(II)

Оксид марганца (II) .МпО получается восстановлением природного пиролюзита MnO_2 водородом:

$$MnO_2 + H_2 \rightarrow MnO + H_2O$$

Гидроксид марганца (II). $Mn(OH)_2$ - светло-розовое нерастворимое в воде основание:

$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4;$$

 $Mn^{2+} + 2OH \rightarrow Mn(OH)_2$

Легко растворимо в кислотах:

$$Mn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O; \quad Mn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

На воздухе $Mn(OH)_2$ быстро темнеет в результате окисления:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2[MnO_2 \cdot 2H_2O]$$

При действии сильных окислителей наблюдается переход Mn^{2+} в MnO_4 ⁻:

$$2Mn(OH)_2 + 5Br_2 + 12NaOH \xrightarrow{\kappa ar. CuSO4} \rightarrow 2NaMnO_4 + 10NaBr + 8H_2O;$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O_3$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5NaNO_2 + 5Bi(NO_3)_3 + 7H_2O_3$$

Оксид марганца (IV). MnO_2 - тёмно-коричневый порошок, нерастворимый в воде. Образуется при термическом разложении нитрата марганца (II):

$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} MnO_2 + 2NO_2 \uparrow$$

При сильном нагревании теряет кислород, превращаясь в Mn_2O_3 (при 600°C) или Mn_3O_4 (при 1000°C). Сильный окислитель:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

При сплавлении с содой и селитрой образует манганат натрия тёмно - зелёного пвета:

$$MnO_2 + Na_2CO_3 + NaNO_3 - t^{\circ}C \rightarrow Na_2MnO_4 + NaNO_2 + CO_2 \uparrow$$

Манганаты могут быть получены также восстановлением перманганатов в щелочной среде:

$$Na_2SO_3 + 2KMn^{+7}O_4 + 2KOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O$$

Гидролиз манганатов (реакция диспропорционирования) протекает по схеме:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH;$$

 $3MnO_4^{2^-} + 2H_2O \rightarrow 2MnO_4^{-} + MnO_2 + 4OH^{-}$

За способность обратимо менять окраску манганат калия называют "минеральным хамелеоном".

Оксид марганца (VII) Мn_2O_7 - тёмно-зелёная жидкость, кислотный оксид. Получают действием концентрированной серной кислоты на кристаллический КМ nO_4 (марганцовая кислота НМ nO_4 нестабильна):

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

При растворении Мn₂O₇ в щелочах образует перманганаты:

$$Mn_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2KMnO_4 + H_2O$$

Перманганат калия KMn^{+7}O_4 - тёмно-фиолетовое кристаллическое вещество, растворимое в воде. При нагревании разлагается с выделением кислорода:

 $MnO_4^{2^-}$ - сильный окислитель, в кислой среде восстанавливается до Mn^{2^+} , в нейтральной – до $Mn^{+4}O_2$, а в щелочной – до $Mn^{+6}O_4^{2^-}$.

ПОДГРУППА ХРОМА

Подгруппа хрома - побочная подгруппа VI группы

Свойства элементов подгруппы хрома

Атомный	Название	Электронная	ρ	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	Γ/cm^3		радиус,	окисления
					HM	
24	Хром Ст	[Ar] $3d^54s^1$	7,2	1,56	0,125	+1,+2,+3,
						+4,+5,+6
42	Молибден Мо	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	10,2	1,3	0,135	+1,+2,+3,
						+4,+5,+6
74	Вольфрам W	[Xe] $4f^{14}5d^46s^2$	19,3	1,4	0,141	+1,+2,+3,
						+4,+5,+6

Физические свойства

Блестящие, сероватого цвета металлы. С увеличением атомного номера растут температуры плавления и кипения. Вольфрам - самый тугоплавкий из известных металлов.

Химические свойства

В ряду Cr - Mo - W химическая активность падает. C увеличением степени окисления элементов у их оксидов и гидроксидов закономерно происходит ослабление основных свойств и усиление кислотных. Высшим оксидам RO_3 соответствуют кислоты H_2RO_4 . В том же направлении происходит усиление окислительных свойств соединений.

Хром и его соединения

Получение

• Хром можно получить алюмотермическим способом:

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$
;

- Восстановлением оксидов оксидом углерода (II);
- Электролизом водных растворов соединений хрома.

При обычных условиях хром реагирует только с фтором. При высоких температурах (выше 600°С) взаимодействует с кислородом, галогенами, азотом, кремнием, бором, серой, фосфором:

$$4Cr + 3O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow 2Cr_2O_3; \qquad 2Cr + 3Cl_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow 2CrCl_3;$$
$$2Cr + N_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow 2CrN; \qquad 2Cr + 3S \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow Cr_2S_3;$$

• В раскалённом состоянии реагирует с парами воды:

$$2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2$$
;

• Хром растворяется в разбавленных сильных кислотах (HCl, H_2SO_4). В отсутствии воздуха образуются соли Cr^{2+} , а на воздухе – соли Cr^{3+} :

$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow;$$
 $2Cr + 6HCl + O_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 2H_2O + H_2\uparrow$ Наличие защитной окисной плёнки на поверхности металла объясняет его пассивность по отношению к концентрированным растворам кислот – окислителей.

Соединения хрома

Соединения хрома (П)

Оксид хрома (II) и гидроксид хрома (II) имеют основной характер.

$$Cr(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + 2H_2O$$

Соединения хрома (II) - сильные восстановители; переходят в соединения хрома (III) под действием кислорода воздуха.

$$2CrCl_2 + 2HCl \rightarrow 2CrCl_3 + H_2\uparrow$$

 $4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cr(OH)_3$
Соединения хрома(111)

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — зелёный, нерастворимый в воде порошок. Может быть получен при прокаливании гидроксида хрома (III) или дихроматов калия и аммония:

$$2Cr(OH)_3 \xrightarrow{t^{\circ}C} Cr_2O_3 + 3H_2O;$$

$$4K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^{\circ}C} 2Cr_2O_3 + 4K_2CrO_4 + 3O_2\uparrow;$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^{\circ}C} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow$$

Амфотерный оксид. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и кислыми солями получаются соединения хрома со степенью окисления (+3):

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaCrO_2 + H_2O;$$

 $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow;$
 $Cr_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

При сплавлении со смесью щёлочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления (+6):

 $2Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 \rightarrow 2K_2Cr_2O_7$ (дихромат калия) + KCl + $2H_2O$ *Гидроксид хрома (III) Cr(OH)*₃ - нерастворимое в воде вещество зелёного цвета.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$$

Обладает амфотерными свойствами - растворяется как в кислотах, так и в щелочах: $2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O;$

$$Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Cr(OH)_4]$$
или
$$Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow KCrO_2(хромит калия) + 2H_2O$$

Соли хрома (III) имеют фиолетовую или тёмно-зелёную окраску. По химическим свойствам напоминают бесцветные соли алюминия. Соединения Cr (III) могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства:

$$Zn + 2Cr^{+3}Cl_3 \rightarrow 2Cr^{+2}Cl_2 + ZnCl_2;$$
 $2Cr^{+3}Cl_3 + 16NaOH + 3Br_2 \rightarrow 6NaBr + 6NaCl + 8H_2O + 2Na_2Cr^{+6}O_4$ Соединения хрома (VI)

Оксид хрома (VI) CrO $_3$ - ярко-красные кристаллы, растворимые в воде.

Получают из хромата (или дихромата) калия действием H_2SO_4 (конц.):

$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O;$$

 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$

 ${\rm CrO_3}$ - кислотный оксид, со щелочами образует жёлтые хроматы ${\rm CrO_4}^2$ -:

$$CrO_3 + 2KOH \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$$

В кислой среде хроматы превращаются в оранжевые дихроматы $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O_1$$

В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + H_2O;$$

Все соединения хрома (VI) - сильные окислители. Например,

$$4CrO_3 + 3S \rightarrow 3SO_2 \uparrow + 2Cr_2O_3$$

ПОДГРУППА ВАНАДИЯ

Подгруппа ванадия - побочная подгруппа V группы

Свойства элементов подгруппы ванадия

Атомный	Название	Электронная	ρ	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	Γ/cm^3		радиус,	окисления
					HM	
23	Ванадий V	$[Ar] 3d^34s^2$	6,11	1,45	0,134	+2,+3,+4,+5
41	Ниобий Nb	$[Kr] 4d^35s^2$	8,6	1,23	0,145	+2,+3,+4,+5
73	Тантал Та	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	16,6	1,33	0,146	+2,+3,+4,+5

Физические свойства

Блестящие, сероватого цвета металлы. С увеличением атомного номера растут температуры плавления и кипения.

Химические свойства

В ряду V – Nb – Та химическая активность падает. С увеличением степени окисления элементов у их оксидов и гидроксидов происходит ослабление основных свойств и усиление кислотных. Высшим оксидам RO_3 соответствуют кислоты HRO_3 .

Ванадий и его соединения

Получение

Процесс получения чистого ванадия довольно сложный. Сначала получают его оксид (V_2O_5 или V_2O_3) или галогенид ($VC1_3$ или VI_3), а затем применяют либо металлотермический метод:

$$V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 5CaO + 2V;$$

 $2VCl_3 + 3Mg \rightarrow 3MgCl_2 + 2V,$

либо восстановление углем в вакууме:

$$V_2O_3 + 3C \rightarrow 3CO + 2V$$

Химические свойства

На воздухе ванадий не изменяется, устойчив он к воде, к растворам минеральных солей и щелочей. Растворяется ванадий только в кислотах окислителях. На холоде на него не действуют разбавленные азотная и серная кислоты. Для того чтобы пассивированный ванадий интенсивно реагировал, его нужно нагреть. При 600— 700° С происходит интенсивное окисление металла, а в мелкораздробленном состоянии он вступает в реакции при более низкой температуре: $2V + 5O_2 \rightarrow 2V_2O_5$; $2V + 5F_2 \rightarrow VF_5$;

$$2V + 2Cl_{2 \text{ B TOKe XJOPa}} -^{t^o\!C} \!\! \to VCl_4$$

Прямым взаимодействием элементов при нагревании могут быть получены сульфиды, карбиды, нитриды, арсениды, силициды.

Металл исключительно устойчив как в органических, так и в большинстве неорганических агрессивных средах. По стойкости к действию HC1, HBr и холодной серной кислоты он значительно превосходит титан и нержавеющую сталь. Действуют на него лишь расплавленные щелочи:

$$4V + 12NaOH + 5O_2 \rightarrow 4Na_3VO_4 + 6H_2O$$

Из кислот на него действуют концентрированная серная и азотная кислоты, плавиковая и их смеси:

$$V + 4H_2SO_4 \rightarrow V(SO_4)_2 + 2H_2O + 2SO_2\uparrow$$

Комплексообразующие свойства ванадия проявляются в образовании соединений сложного состава типа фосфорно-ванадиевой кислоты $H_7PV_{12}O_{36}$ или $H_7[P(V_2O_6)_6]$.

Оксиды ванадия

Оксид VO нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах с образованием двухзарядного катиона V^{2+} .

$$VO + H_2SO_4 \rightarrow VSO_4 + H_2O$$

Водные растворы ванадия в степени окисления (II) окрашены в фиолетовый, или в бледно-голубой цвет. Растворы солей иона V^{2+} неустойчивы и являются настолько сильными восстановителями, что при стоянии выделяют водород прямо из воды, а ион ванадия переходит в более устойчивые высшие степени окисления. При добавлении к растворам любого даже слабого основания образуется бурый аморфный осадок $V(OH)_2$. В чистом виде, однако, выделить его не удается, так как на воздухе он быстро превращается в серо-зеленый гидроксид $V(OH)_3$.

Оксид ванадия – V_2O_3 , имеет амфотерный характер с преобладанием основных свойств. Кислотные свойства можно рассматривать при образовании с оксидами MgO, MnO, CaO двойных соединений. С оксидами же щелочных металлов Li_2O и Na_2O получаются соли $LiVO_2$, $NaVO_2$, которые можно считать ванадиевыми солями.

Внешне V_2O_3 - блестящие черные кристаллы, по структуре подобны корунду, в воде, растворах щелочей и кислотах не растворяются, кроме плавиковой и азотной (быстрее всего в кипящей):

$$V_2O_3 + 6HMO_3 \rightarrow 2V(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Водные растворы таких солей окрашены в зеленый цвет. Из них добавлением аммиака можно осадить рыхлый серо-зеленый осадок, который считается гидроксидом ванадия в степени окисления +3. Отметим, что такое состояние менее устойчиво и менее характерно для ванадия, чем +4 и +5. Поэтому соединения ванадия со степенью окисления +3 стремятся перейти в более стабильное состояние и проявляют, следовательно, свойства восстановителей.

 $O\kappa cud$ ванадия – VO_2 - сине-голубые кристаллы. Это наиболее устойчивый оксид ванадия, поэтому его можно получить либо окислением низших оксидов:

$$2V_2O_3 + O_2 \rightarrow 4VO_2$$

либо восстановлением высшего оксида оксида (V):

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$$

Оксид VO₂ амфотерен и одинаково легко растворяется как в основаниях:

$$4VO_2 + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow Na_2 [V_4O_5] \cdot 7H_2O$$

так и в кислотах: $VO_2 + 2HC1 \rightarrow VOCl_2 + H_2O$;

$$VO_2 + H_2SO_4 \rightarrow VOSO_4 + H_2O$$

Водные растворы солей содержат ванадий не в виде простого катиона, а в виде иона ванадила, имеющего две формы существования: VO^{2+} - и $V_2O_2^{4+}$ - и придающие синий цвет растворам.

В щелочах образуются соли поливанадиевых кислот $H_4V_4O_9$ или $H_2V_2O_5$, соли которых называют соответственно ванадитами или поливанадатами. При сплавлении этого оксида ванадия с оксидами щелочноземельных металлов получаются ванадаты:

$$VO_2 + CaO \rightarrow CaVO_3$$

Высший оксид ванадия V_2O_5 может существовать в виде красных или красножелтых кристаллов, либо оранжевого порошка. Получается взаимодействием ванадия с кислородом. Высший оксид ванадия имеет ярко выраженный кислотный характер и при растворении в воде образует ванадиевую кислоту: $V_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HVO_3$.

Форма существования ванадия в растворе кислоты - в виде катиона VO^{2+} , который придает раствору желтовато-оранжевый цвет. При растворении оксида ванадия (V) в основаниях получаются соли изомерных ванадиевых кислот, напоминающих фосфаты:

$$V_2O_5+2NaOH \rightarrow 2NaVO_3+H_2O;$$

 $V_2O_5+6NaOH \rightarrow 2Na_3VO_4+3H_2O$

Они соответствуют *мета* - [HVO₃], *орто* - [H₃VO₄] и $H_2V_2O_7$ пированадиевым кислотам. В этом отношении ванадий обнаруживает сходство уже не с азотом, а с фосфором.

Ванадиевые кислоты, основания и соли

Ванадиевая кислота, подобно фосфорной и мышьяковой имеет три формы: HVO_3 (*мета-*), H_3VO_4 (*орто-*), $H_4V_2O_7$ (*пиро-*). Сами кислоты в чистом виде не получаются, но соли их можно осадить из раствора. Наиболее устойчивой в водных растворах является метаванадиевая кислота, которая все время именуется как просто ванадиевая.

Ниобий и его соединения

Получение

Получение ниобия в сверхчистом и компактном виде стало возможным с привлечением техники последних лет. Весь технологический процесс сложен и трудоемок. В принципе он делится на 4 этапа:

- получение концентрата: феррониобия или ферротанталониобия;
- вскрытие концентрата перевод ниобия (и тантала) в какие-либо нерастворимые соединения, чтобы отделить от основной массы концентрата;

- разделение ниобия и тантала и получение их индивидуальных соединений;
- получение и рафинирование металлов.

Первые два этапа довольно просты и обычны, хотя и трудоемки. Степень разделения ниобия и тантала определяется третьим этапом. На последнем этапе применяют восстановление углем (сажей) в токе водорода при 1800° С, затем температуру повышают до 1900°С и понижают давление. Получившийся при взаимодействии с углем карбид вступает в реакцию с Nb₂O₅:

$$2Nb_2O_5 + 5NbC \rightarrow 9Nb + 5CO_2$$

Химические свойства

Ниобий особенно ценится за его устойчивость к действию неорганических и органических веществ. С ним ничего не могут поделать даже такие сильные окислители, как хлорная кислота, «царская водка», не говоря об азотной, серной, соляной кислотах. Растворы щелочей на ниобий тоже не действуют.

При соприкосновении с окислителями на поверхности металла возникает тончайший, но очень плотный слой оксидов. Этот слой встает неодолимой преградой на пути окислителя к чистой металлической поверхности. Проникнуть сквозь него могут только некоторые химические реагенты, в частности анион фтора.

Существует, однако, три реагента, которые могут переводить металлический ниобий в химические соединения. Одним из них является расплав гидроксида щелочного металла:

$$4Nb+4NaOH+5O_2 \rightarrow 4NaNbO_3+2H_2O$$

Двумя другими являются плавиковая кислота (HF) или ее смесь с азотной (HF+HNO₃). При этом образуются фторидные комплексы, состав которых в значительной степени зависит от условий проведения реакции. Элемент в любом случае входит в состав аниона типа $[NbOF_5]^{2-}$ или $[Nb(OH)_2F_5]^{2-}$.

В виде опилок при нагревании выше 900° С он полностью сгорает до Nb_2O_5 . Энергично сгорает также в токе хлора:

$$2Nb + 5Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5$$

Оксиды ниобия, кислоты и их соли

Число соединений с кислородом у ниобия невелико, значительно меньше, чем у ванадия. Объясняется это тем, что в соединениях, соответствующих степеням окисления +4, +3 и +2, ниобий крайне неустойчив.

Кислотный характер *оксида* Nb_2O_5 заметно слабее, чем у оксида ванадия (V). Кислоту при растворении он не образует. Лишь при сплавлении со щелочами или карбонатами проявляются его кислотные свойства: $Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3NbO_4 + 3CO_2$

Оксид Nb_2O_5 довольно легко растворяется в водной фтористоводородной кислоте. Из таких растворов можно выделить комплексную соль $K_2[NbOF_6]$: H_2O .

Можно сделать вывод, что ниобий в своей высшей степени окисления может входить как в состав анионов, так и в состав катиона. Это значит, что пятивалентный ниобий амфотерен, но все же со значительным преобладанием кислотных свойств.

Более низким степеням окисления ниобия соответствуют оксиды NbO_2 u NbO_2 u NbO_3 . Первый из этих двух представляет собой черный с голубым отливом порошок. Получают NbO_2 из Nb_2O_5 , отбирая кислород магнием или водородом при температуре около тысячи градусов:

$$Nb_2O_5 + H_2 \rightarrow 2NbO_2 + H_2O$$

При взаимодействии NbF_5 с фтористоводородной кислотой HF образуются различные комплексные ионы:

$$NbF_5 + 2HF \rightarrow H_2 [NbF_7];$$

 $NbF_5 + H_2O = H_2[NbOF_5]$

Калиевая соль $K_2[NbOF_5]$ H_2O важна для отделения ниобия от тантала, так как в отличие от соли тантала она хорошо растворима.

Тантал и его соединения

Тантал тугоплавок, но при небольшом нагревании легко вступает в реакцию окисления. Тантал более редкий и дорогой металл, чем ниобий: применение этого элемента отчасти сдерживается высокой его ценой.

Различие свойств тантала в виде кусков и порошкообразного так велико, что кажется, будто это два разных металла. Порошок при нагревании довольно энергично взаимодействует:

- с кислородом (280°С): $4\text{Ta}+5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ta}_2\text{O}_5$;
- с галогенами (250 300°С): 2Ta + 5Cl₂ \rightarrow 2TaCl₅;
- с серой: $Ta + 2S \rightarrow TaS_2$

Металлический тантал устойчив в подавляющем большинстве агрессивных сред. На него не действуют никакие кислоты и даже «царская водка». Исключение составляет лишь плавиковая кислота НF. Очень слабо действуют на него расплавы щелочей.

Устойчивость металлического тантала обусловлена тем, что на его поверхности всегда имеется тонкая, но прочнейшая пленка оксида Ta_2O_5 .

Соединения тантала повторяют довольно близко свойства таких же образований ниобия. В основном известны соединения, где тантал имеет степень окисления +5. Однако при действии восстановителей могут образовываться вещества с более низкими степенями окисления этого элемента. Наиболее хорошо изучены *оксид* Ta_2O_5 и *пентагалогениды* TaF_5 u $TaCl_5$, из них получают металл в свободном состоянии:

$$Ta_2O_5 + 10A1 \rightarrow 5A1_2O_3 + 6Ta;$$
 $2TaCl_5 \rightarrow Ta + 5Cl_2;$ $K_2TaF_7 + 5Na \rightarrow Ta + 5NaF + 2KF$

Оксид тантала Ta_2O_5 — белый порошок, нерастворимый ни в воде, ни в кислотах (кроме HF). Кислотный характер оксида выражен довольно слабо и в основном проявляется при реакции с расплавами щелочей:

$$Ta_2O_5 + 2NaOH \rightarrow 2NaTaO_3 + H_2O$$

или карбонатов: $Ta_2O_5 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3TaO_4 + 3CO_2$

При 1000°C Та₂О₅ взаимодействует с хлором и хлороводородом:

$$Ta_2O_5 + 10HC1 \rightarrow 2TaC1_5 + 5H_2O$$

Следовательно, можно утверждать, что для оксида тантала (V) характерна амфотерность с преобладанием кислотных свойств.

ПОДГРУППА ТИТАНА

Подгруппа титана - побочная подгруппа IV группы

Свойства элементов подгруппы титана

Атомный	Название	Электронная	ρ	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	Γ/cm^3		радиус,	окисления
					HM	
22	Титан Ті	$[Ar] 3d^24s^2$	4,51	1,32	0,149	+2,+3,+4
40	Цирконий Zr	$[Kr] 4d^25s^2$	6,45	1,22	0,158	+2,+3,+4
72	Гафний Hf	[Xe] $4f^{14}5d^26s^2$	13,2	1,23	0,157	+2,+3,+4

Получение

В свободном состоянии элементы подгруппы титана обычно получают путем восстановления их хлоридов магнием по схеме:

$$\Im Cl_4 + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2 + \Im$$

Реакция проводится при нагревании исходных веществ до 900° С в атмосфере инертного газа (под давлением). По физическим свойствам элементы подгруппы титана являются типичными металлами, имеющими вид стали. Чистые металлы хорошо поддаются механической обработке. Однако даже следы поглощенных газов сообщают им хрупкость.

Химические свойства титана, циркония гафния

В обычных условиях элементы подгруппы титана вполне устойчивы по отношению к воздуху и воде. С соляной, серной и азотной кислотами взаимодействует только титан, тогда как НF и царская водка растворяют все три металла, например:

$$Zr + 6HF \rightarrow H_2[ZrF6\] + 2H_2$$

$$3Zr + 12HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3ZrCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

При высоких температурах Ті, Zr и Нf химически активны. В этих условиях они энергично соединяются не только с галоидами, кислородом и серой, но и с углеродом и азотом. Практическое значение Ті и Zr особенно велико для металлургии. Присадка титана придает стали твердость и эластичность, а присадка циркония значительно повышает ее твердость и вязкость.

Соединения подгруппы титана.

Химические свойства.

Во всех своих важнейших и наиболее характерных производных элементы подгруппы титана четырехвалентны. Сам титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он трехвалентен. Производные двухвалентного титана немногочисленны весьма неустойчивы. То же относится к производным трех- и двухвалентного циркония, а также гафния, соединения которого по химическим свойствам очень близки к соответствующим соединениям циркония. Таким образом, в ряду Ti- Zr - Hf идет понижение устойчивости соединений с металлами в низших степенях окисления. При накаливании элементов подгруппы титана в атмосфере кислорода они сгорают, с образованием белых диоксидов (90_2) . Последние очень тугоплавки и практически нерастворимы в воде, в разбавленных растворах кислот и щелочей.

ПОДГРУППА ЦИНКА

Свойства элементов II группы побочной подгруппы (подгруппы цинка)

Атомный	Название	Электронная	Атомный	ρ	ЭО	Степени
номер		конфигурация	радиус,	Γ/cm^3		окисления
			HM			
30	Цинк Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	0,132	7,13	1,6	+2
48	Кадмий Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	0,148	8,64	1,7	+2
80	Ртуть Нд	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	0,15	13,59	1,9	+1,+2

Физические свойства

Сходство элементов главной и побочной подгрупп во II группе значительно больше, чем в I группе.

Химические свойства

- Химическая активность уменьшается с увеличением атомной массы (в главной подгруппе наоборот).
- Хорошие комплексообразователи (в отличие от элементов главной подгруппы).

Цинк и его соединения

Цинк - металл серебристо-белого цвета. В соединениях проявляет только одну степень окисления +2; соединения цинка неокрашены.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал в кислой среде $E^0_{Zn2+/Zn}$ равен - 0,76 в, а в щелочной среде $E(ZnO_2^{2-}/Zn) = -1,22$ В. Поэтому цинк растворяется в разбавленных растворах кислот и щелочей:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow;$$
 $Zn + H_2SO_4(pa36) \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow;$ $Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$

Цинк не разлагает воду, т.к. в водном растворе он быстро покрывается защитной пленкой оксида, которая предохраняет его от коррозии.

Цинк - сильный восстановитель и вытесняет менее активные металлы (стоящие справа в ряду напряжений) из растворов их солей:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Оксид цинка проявляет амфотерный характер, растворяясь как в кислотах, так и в растворах щелочей:

 $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O; ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$ При нагревании комплексный тетрагидроксицинкат-анион дегидратирует:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O; Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

Ион Zn²⁺ является энергичным комплексообразователем с координационным числом 4. В отличие от гидроксида алюминия гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Кадмий и его соединения

Кадмий - белый, блестящий, мягкий, ковкий металл; очень мало растворяется в неокисляющих кислотах, хорошо растворяется в разбавленной HNO_3 (стандартный потенциал $E(Cd / Cd^{2+}) = -0.40 B$).

Кадмий образует только один ряд соединений, в которых он проявляет степень окислений +2. Ион Cd $^{2+}$ - бесцветен. Оксид кадмия CdO (коричневого цвета) и гидроксид кадмия Cd(OH) $_2$ (белого цвета) проявляют основный характер, растворяясь только в кислотах:

$$CdO + 2HCl \rightarrow CdCl_2 + H_2O;$$
 $CdO + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2O;$

 $Cd(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CdCl_2 + 2H_2O; \quad Cd(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + 2H_2O$

Кадмий является хорошим комплексообразователем (координационное число 4). Гидроксид кадмия растворяется в водном растворе аммиака:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

Ртуть и ее соединения

Ртуть - серебристо-белый, блестящий, единственный жидкий при комнатной температуре металл; обладает низкой электропроводностью (она составляет 1,7% от электропроводности серебра) и большим коэффициентом термического расширения. На воздухе проявляет устойчивость. Реагирует с серой и галогенами:

$$Hg + S \rightarrow HgS$$
; $Hg + Br_2 \rightarrow HgBr_2$

Со многими металлами дает сплавы (амальгамы) (экзотермическое образование). Пары и соединения чрезвычайно ядовиты (накапливаются в организме).

Ртуть не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах (в ряду напряжений металлов ртуть находится после водорода; стандартный

электродный потенциал $E_{\underline{Hg}/Hg}^{0}$ $^{2+}$ = + 0,85 B. Ртуть легко растворяется в концентрированной азотной кислоте:

$$Hg + 4HNO_3 \rightarrow Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

При растворении ртути в разбавленной азотной кислоте образуется нитрат ртути (I): $6Hg + 8HNO_3 \square \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

При растворении ртути в горячей концентрированной серной кислоте в зависимости от избытка ртути или кислоты образуются соли одновалентной или двухвалентной ртути:

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O;$$

 $2Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow Hg_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

Ртуть растворяется в царской водке:

$$3Hg + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Оксид ртути (II) НдО; красный кристаллический или желтый аморфный порошок; плохо растворим в воде; раствор имеет слабо щелочную реакцию.

Химические свойства НдО

Легко восстанавливается; при нагревании разлагается на ртуть и кислород. Реагирует с кислотами с кислотами с образованием солей и воды. *Сульфид ртути (II) HgS (киноварь)* – ярко-красный нерастворимый в воде порошок.

Получение:
$$Hg + S \rightarrow HgS$$
; $Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS$

Галогениды ртути (II)

Получение:

$$Hg + Br_2 \rightarrow HgBr_2$$
; $HgO + 2HCl \rightarrow HgCl_2(сулема) + H_2O$

Сулему также получают растворением ртути в царской водке.

Химические свойства галогенидов:

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$$
 (реактив Несслера)

Реактив Несслера используется в качестве очень чувствительного аналитического реагента для обнаружения иона NH_4^+ :

Сульфат ртути (II) и нитрат ртути (II). Получают растворением ртути или оксида ртути (II) в концентрированных серной или азотной кислотах соответственно:

$$Hg + 2H_2SO_4$$
(горячая, конц.) $\rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;
 $HgO + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + H_2O$;
 $3Hg + 8HNO_3$ (конц.) $\rightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$;
 $HgO + 2HNO_3 \rightarrow Hg(NO_3)_2 + H_2O$

Более активные металлы легко вытесняют ртуть из ее солей:

$$Cu + Hg(NO_3)_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + Hg$$

ПОДГРУППА МЕДИ

Подгруппа меди – побочная подгруппа І группы

Свойства элементов подгруппы меди

Атомный	Название	Электронная	ρ,	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	Γ/cm^3		радиус,	окисления
					HM	
29	Медь Си	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	8,96	1,9	0,127	+1,+2
47	Серебро Ад	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	10,5	1,9	0,144	+1
79	Золото Аи	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	19,3	2,4	0,144	+1,+3

Физические свойства

- Высокие значения плотности, температур плавления и кипения.
- Высокая тепло- и электропроводность.

Химические свойства

Химическая активность небольшая, убывает с увеличением атомного номера.

Медь и её соединения

Получение

• Пирометаллургическим методом:

$$CuO + C \rightarrow Cu + CO$$
;

$$CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2$$

• Гидрометаллургическим:

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O;$$

 $CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$

• Электролизом растворов солей:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cu + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$$
 (на катоде) (на аноде)

Химические свойства

• Взаимодействует с неметаллами при высоких температурах:

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CuO;$$

$$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^o} CuCl_2$$

• Медь стоит в ряду напряжений правее водорода, поэтому не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами, но растворяется в кислотах – окислителях:

$$3Cu + 8HNO_3(разб.) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O;$$

 $Cu + 4HNO_3(конц.) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O;$
 $Cu + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

Сплавы меди с оловом - бронзы, с цинком - латуни.

Соединения одновалентной меди

Встречаются либо в нерастворимых соединениях (Cu_2O , Cu_2S , CuCl), либо в виде растворимых комплексов (координационное число меди -2):

$$CuCl + 2NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$$

Оксид меди (I) - красного цвета, получают восстановлением соединений меди (II), например, глюкозой в щелочной среде:

$$2CuSO_4 + C_6H_{12}O_6 + 5NaOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + 2Na_2SO_4 + C_6H_{11}O_7Na + 3H_2O$$
 Соединения меди (П)

Оксид меди (II) имеет чёрный цвет. Восстанавливается под действием сильных восстановителей (например, СО) до меди. Обладает основным характером, при нагревании растворяется в кислотах:

$$CuO + H_2SO_4 - t^{\circ} \rightarrow CuSO_4 + H_2O;$$

$$\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 - t^{\circ} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Гидроксид меди (II) Си(OH) $_2$ - нерастворимое в воде вещество светло-голубого цвета. Образуется при действии щелочей на соли меди (II):

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

При нагревании чернеет, разлагаясь до оксида:

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^o} CuO + H_2O$$

Типичное основание. Растворяется в кислотах.

$$Cu(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O;$$

 $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$

Растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения (координационное число меди -4) василькового цвета (реактив Швейцера, растворяет целлюлозу):

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(HN_3)_4](OH)_2$$

Малахит (CuOH)₂ CO_3 . Искусственно можно получить по реакции:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$$

Разложение малахита:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \mathop{-^{t^o}} \longrightarrow 2CuO + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Серебро и его соединения

Благородный металл, устойчивый на воздухе. При потускнении серебра происходит реакция Гепара:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

В ряду напряжений находится правее водорода, поэтому растворяется только в кислотах - окислителях:

$$3Ag + 4HNO_3(разб.) \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O;$$

 $Ag + 2HNO_3(конц.) \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O;$
 $2Ag + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

В соединениях серебро обычно проявляет степень окисления +1.

Растворимый нитрат серебра $AgNO_3$ используется как реактив для качественного определения Cl^- , Br^- , I^- :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$$
 (белый)

$$Ag^+ + Br^- o AgBr \downarrow$$
 (светло-жёлтый)
$$Ag^+ + I^- o AgI \downarrow \text{ (тёмно-жёлтый)}$$

(Способность этих осадков образовывать растворимые комплексные соединения уменьшаются в ряду AgCl-AgBr-AgI). На свету галогениды серебра постепенно разлагаются с выделением серебра.

При добавлении растворов щелочей к раствору $AgNO_3$ образуется тёмно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

Осадки AgCl и Ag2O растворяются в растворах аммиака с образованием комплексных соединений (координационное число к.ч. серебра = 2):

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl;$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

Аммиачные комплексы серебра взаимодействуют с альдегидами (реакция серебряного зеркала):

O O II II
$$R-C + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R-C + Ag + NH_3$$
 I I ONH₄

Золото и его соединения

Золото — мягче Cu и Ag, ковкий металл; легко образует тончайшую фольгу; благородный металл, устойчив как в сухом, так и во влажном воздухе. Растворяется в смеси концентрированных соляной и азотной кислот ("царской водке"):

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H [AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Реагирует с галогенами при нагревании:

$$2Au + 3Cl_2 \rightarrow 2AuCl_3$$

Соединения термически не очень устойчивы, разлагаются при нагревании с выделением металла. Комплексообразователь (комплексы золота (III) обладают координационными числами 4, 5 и 6).

ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

Содержание элементов этой подгруппы в земной коре в ряду германий ($2 \cdot 10^{-4}$ %) – олово ($6 \cdot 10^{-4}$ %) – свинец ($1 \cdot 10^{-4}$ %) изменяется лишь незначительно. Германий принадлежит к рассеянным элементам. Основной формой природного нахождения олова является минерал касситерит (SnO₂), а свинца – галенит (PbS).

Получение

Выплавка олова ведется путем восстановления касситерита углем. Обычным способом переработки галенита является перевод его путем накаливания на воздухе в PbO, после чего полученный оксид свинца (П) восстанавливается до металла углем:

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2PbO;$$
 $PbO + C \rightarrow CO + Pb$

По физическим свойствам Ge, Sn и Pb являются металлами. Некоторые физические константы представлены ниже:

Свойства элементов подгруппы германия

Атомный	Название	Электронная	ρ,	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	Γ/cm^3		радиус,	окисления
					HM	
32	Германий Ge	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$	5,4	2,02	0,137	+2,+4
50	Олово Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	7,3	1,72	0,158	+2,+4
82	Свинец Рь	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$	11,3	1,55	0,175	+2,+4

Все элементы подгруппы германия дают сплавы между собой и со многими другими металлами. В некоторых случаях при сплавлении образуются химические соединения (например, типа Mg_2 Э).

Под действием кислорода воздуха германий и олово не изменяются, а свинец окисляется. Поэтому свинцовые предметы не имеют блестящего металлического вида. Пленка оксида в обычных условиях предохраняет металл от дальнейшего окисления, но при нагревании процесс усиливается и свинец постепенно окисляется полностью. При нагревании на воздухе начинает окисляться и олово. Германий взаимодействует с кислородом лишь выше 700°С. Все три элемента способны соединяться с галоидами и серой.

Вода не действует на германий и олово. Со свинца она постепенно снимает окисную пленку и тем способствует его дальнейшему окислению. В ряду напряжений Ge располагается между медью и серебром, а Sn и Pb перед водородом. Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, германия и олова — царская водка. Взаимодействие с ней обоих элементов идет по схеме:

$$39 + 4HNO_3 + 12HC1 \rightarrow 39Cl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Все производные свинца сильно ядовиты.

Отношение элементов подгруппы германия к отдельным кислотам существенно различается. Соляная кислота не действует на германий, так как он стоит после водорода. Олово лишь очень медленно растворяется в разбавленной HCl, тогда как с концентрированной (особенно при нагревании) реакция идет легко согласно уравнению:

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2 \uparrow$$

Свинец при взаимодействии с HC1 покрывается слоем труднорастворимого $PbC1_2$, препятствующим дальнейшему растворению металла. Аналогично протекает взаимодействие свинца и с серной кислотой, но лишь до тех пор, пока концентрация ее не превысит 80%. При высоких концентрациях H_2SO_4 образуется растворимая кислая соль $Pb(HSO_4)_2$ не защищающая свинец от дальнейшего действия кислоты. На германий разбавленная серная кислота не действует, на Sn — почти не

действует. В горячей концентрированной H_2SO_4 оба элемента растворяются по схеме:

$$9 + 4H_2SO_4 \rightarrow 9(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

При действии на Ge азотной кислоты образуется осадок гидрата диоксида – $xGeO_2 \cdot H_2$ О. Аналогично, действует концентрированная азотная кислота и на олово:

$$Sn+ 4HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 4NO_2 \uparrow +2H_2 O$$

Напротив, в сильно разбавленной холодной HNO_3 олово медленно растворяется с образованием $Sn(NO_3)_2$. Водород при этом не выделяется.

При действии HNO_3 на свинец, по реакции, образуется $Pb(NO_3)_2$:

$$Pb + 4HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Эта соль нерастворима в концентрированной HNO_3 и предохраняет металл от дальнейшего действия кислоты. Напротив, в воде она хорошо растворима, и поэтому в разбавленной азотной кислоте свинец легко растворяется.

Растворы щелочей на германий почти не действуют. Олово и свинец медленно растворяются в сильных щелочах:

$$9 + 2$$
NaOH \rightarrow Na₂ 9 O₂ + H₂ \uparrow

Растворимость олова в щелочах используют для снятия его со старых консервных банок, после чего металл выделяют из раствора.

Соединения германия, олова, свинца

Характерные для германия и его аналогов положительные степени окисления +4 и +2. Поэтому известны два ряда производных рассматриваемых элементов. Для германия более типичны соединения, в которых он проявляет степень окисления + 4. У олова различие появляется менее резко, хотя при обычных условиях производные Sn(IV) более устойчивы. Напротив, для свинца значительно более типичны соединения, в которых он находится в степени окисления +2. В связи с этим производные Ge(П) и Sn(П) являются восстановителями, а соединения Pb(IV) — окислителями (очень сильными). Переход от более низкой к более высокой

положительной степени окисления, как правило, легче идёт в щелочной среде, а обратный переход — в кислой. Поэтому восстановительные свойства $Ge(\Pi)$ и $Sn(\Pi)$ в щелочной среде проявляются сильнее, чем в кислой.. Свинец (IV), будучи очень сильным окислителем в кислой среде, в щелочной таковым не является.

Для элементов подгруппы германия известны *оксиды состава* 30 и 302. При накаливании на воздухе Ge и Sn образуют высшие оксиды, а при Pb — низший. Остальные могут быть получены лишь косвенным путем. Например, PbO₂ обычно получают взаимодействием уксуснокислого свинца с хлорной известью по уравнению:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OCl)_2 + [H_2O] \rightarrow PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Все рассматриваемые оксиды представляют собой твердые вещества, GeO и SnO имеют черный цвет, PbO – желтовато–красной, GeO₂ и SnO₂ – белый, PbO₂ –темно–коричневый.

Так как с водой эти оксиды практически не взаимодействуют, отвечающие им гидроокиси получают действием сильных щелочей на растворы соответствующих солей, например:

$$SnCl_4 + 4NaOH \rightarrow 4NaCl + Sn(OH)_4;$$

 $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_3 + Pb(OH)_2$

Они выделяются в виде осадков белого — $Sn(OH)_4$, коричневого — $Ge(OH)_2$ и бурого — $Pb(OH)_2$ цветов.

По химическим свойствам все рассматриваемые гидроксиды представляют собой амфотерные соединения:

Наиболее отчетливо кислотные свойства выражены у гидроксида германия (IV), который является очень слабой кислотой. Основные

свойства наиболее отчетливо выражены у $Pb(OH)_2$, который в растворе образует заметную щелочную реакцию.

Ввиду своего амфотерного характера рассматриваемые гидроксиды растворяются и в сильных щелочах и в кислотах. При действии на них щелочей образуются соли кислот $H_2 ext{ЭO}_3$ или $H_2 ext{ЭO}_2$, содержащие Ge, Sn или Pb в составе аниона, а при действии кислот — соли этих элементов с катионами $ext{Э}^{2+}$ или $ext{Э}^{4+}$.

ПОДГРУППА АЛЮМИНИЯ Свойства элементов подгруппы алюминия

Атомный	Название	Электронная	ρ,	ЭО	Атомный	Степень
номер		конфигурация	г/см ³		радиус,	окисления
					НМ	
5	Бор В	[He] 2s ² 2p ¹	2,35	2,0	0,095	+3
13	Алюминий Al	[Ne] 3s ² 3p ¹	2,70	1,47	0,143	+3
31	Галлий Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	5,91	1,6	0,122	+3
49	Индий In	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^1$	7,30	1,7	0,162	+1,+2,+3
81	Таллий Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$	11,85	1,8	0,167	+1,+3

Физические свойства

- С увеличением атомной массы усиливается металлический характер элементов (В неметалл; остальные металлы).
- Бор значительно отличается по свойствам от других элементов. В имеет высокие температуры плавления, температуры плавления; значительную твердость; инертность). Остальные элементы легкоплавкие металлы, In и Tl очень мягкие.

Химические свойства

• Все элементы в соединениях проявляют степень окисления +3, но с повышением атомной массы появляются соединения со степенью окисления +1 (в основном это касается T1).

- Основность гидроксидов $R(OH)_3$ возрастает с увеличением атомной массы $(H_3BO_3$ слабая кислота, $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ амфотерные основания, $ln(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ типичные основания, TlOH сильное основание).
- Металлы подгруппы алюминия (Al, Ga, In, Tl) химически достаточно активны (реагируют с кислотами, щелочами (Al, Ga), галогенами).
- Соли элементов подгруппы алюминия подвергаются гидролизу по катиону. Устойчивы лишь соли одновалентного таллия.
- Al и Ga защищены тонкой оксидной пленкой; Tl разрушается при действии влажного воздуха (хранят в керосине).

Алюминий

Открыт X.К.Эрстедом в 1825 г. Четвертый по распространённости элемент в земной коре.

Физические свойства

Серебристо-белый, пластичный, имеющий высокую тепло- и электропроводность, легкий металл с tпл.= 660°C.

Нахождение в природе

В природе находится в виде бокситов — Al_2O_3 • H_2O (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$), нефелинов — $KNa_3[AlSiO_4]_4$, алунитов - $KAl(SO_4)_2$ • $2Al(OH)_3$ и глинозема (смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком $CaCO_3$, агнезитом $MgCO_3$).

Получение

Получают электролизом расплава Al_2O_3 (в присутствии криолита $Na_3[AlF_6]$): $2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2\uparrow$

Химические свойства

Al- покрыт тонкой и прочной оксидной пленкой (не реагирует с простыми веществами: с H_2O (t^oC); O_2 , HNO_3 (без нагревания)). Al- активный металл, восстановитель.

Легко реагирует с простыми веществами:

• с кислородом: $4A1^0 + 3O_2 \rightarrow 2A1^{+3}{}_2O_3$;

- с галогенами: $2Al^0 + 3Br_2^0 \rightarrow 2Al^{+3}Br_3$;
- с другими неметаллами (азотом, серой, углеродом) реагирует при нагревании:

$$2Al^0 + 3S \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow Al_2^{+3}S_3$$
 (сульфид алюминия);
 $2Al^0 + N_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow 2Al^{+3}N$ (нитрид алюминия);
 $4Al^0 + 3C \xrightarrow{t^{\circ}C} \rightarrow Al_4^{+3}C_3$ (карбид алюминия)

Сульфид и карбид алюминия полностью гидролизуются:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow;$$

 $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$

Со сложными веществами:

• с водой (после удаления защитной оксидной пленки):

$$2Al^{0} + 6H_{2}O \rightarrow 2Al^{+3}(OH)_{3} + 3H_{2}\uparrow;$$

• с растворами щелочей:

$$2Al^{0} + 2NaOH + 6H_{2}O \rightarrow 2Na[Al^{+3}(OH)_{4}]$$
 (тетрагидроксоалюминат натрия) + $3H_{2}\uparrow$

• Легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах:

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow;$$

 $2Al + 3H_2SO_4(pa36) \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$

При нагревании растворяется в кислотах - окислителях:

$$2Al + 6H_2SO_4$$
 (конц) $\rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O;$
 $Al + 6HNO_3$ (конц) $\rightarrow Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$

• Восстанавливает металлы из их оксидов (алюминотермический метод):

$$8Al^{0} + 3Fe_{3}O_{4} \rightarrow 4Al_{2}O_{3} + 9Fe;$$

 $2Al + Cr_{2}O_{3} \rightarrow Al_{2}O_{3} + 2Cr$

Применение

Al - основа легких и прочных сплавов. Раскислитель стали. Используется для получения ряда металлов алюминотермическим методом.

Оксид алюминия Al₂O₃

Глинозем, корунд, окрашенный – рубин (красный), сапфир (синий).

Твердое тугоплавкое (t°пл.=2050°С) вещество; существует в нескольких кристаллических модификациях.

Получение

Получают:

• Окислением металла:

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$
;

• Термическим разложением гидроксида:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

Амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; не растворяется в воде.

• Реагирует с кислотами и растворами щелочей:

Как основной оксид:

$$Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O;$$

Как кислотный оксид:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4];$$

• Сплавляется со щелочами или карбонатами щелочных металлов:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2$$
(алюминат натрия) + $CO_2\uparrow$;
$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O\uparrow$$

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$

Получение

• Осаждением из растворов солей щелочами или гидроксидом аммония:

$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl; Al^{3+} + 3OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$
 белый
$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4;$$

$$Al^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4;$$

• Слабым подкислением растворов алюминатов:

$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + NaHCO_3$$

Амфотерный гидроксид:

- Как основание реагирует с кислотами: $Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$;
- Как кислота взаимодействует с растворами щелочей:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$
 (тетрагидроксоалюминат натрия)

Алюминотермия (от алюминий и греч. thérme теплота), алюминотермический процесс, получение металлов сплавов восстановлением оксидов металлов алюминием. Шихта (из порошкообразных материалов) засыпается в плавильную шахту или тигель и поджигается с помощью запальной смеси. Если при восстановлении выделяется много теплоты, осуществляется внепечная алюминотермия, без подвода тепла извне, развивается высокая температура (1900 – 2400°C), процесс протекает с большой скоростью, образующиеся металл и шлак хорошо разделяются. Если теплоты выделяется недостаточно, в шихту вводят подогревающую добавку или проводят плавку в дуговых печах (электропечная алюминотермия). В Россиии электропечная алюминотермия широко распространена. Алюминотермию применяют для получения низкоуглеродистых легирующих сплавов трудновосстановимых металлов — титана, ниобия, циркония, бора, хрома и др., для сварки рельсов и деталей стального литья; для получения огнеупора – термиткорунда. Алюминотермический метод открыт русским учёным Н. Н. Бекетовым (1859), в промышленности внепечной процесс освоен немецким химиком Γ . Гольдшмидтом (1898).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Тема 2: «Химия элементов»

Тема 2a: «Металлы»

Задание 1: Составьте электронную формулу для указанного атома элемента. Укажите низшую и высшую его степень окисления. Приведите формулы оксидов и гидроксидов в характерных для данного элемента степенях окисления и укажите их характер.

No	
варианта	Элемент
1/16	Fe
2/17	Со
3/18	Ni
4/19	Cr
5/20	V
6/21	Zn
7/22	Cu
8/23	Al
9/24	Sn
10/25	Pb
11/26	Ti
12/27	Zr
13/28	Cd
14/29	Mn
15/30	W

Задание 2: Осуществите превращения. Составьте молекулярные и ионные уравнения.

- 1. $Ni(OH)_2 \rightarrow (NiOH)_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 \rightarrow Ni(OH)_2$
- 2. $CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2SO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuOHNO_3$

- 3. $Bi(NO_3)_3 \rightarrow BiOH(NO_3)_2 \rightarrow Bi(OH)_3 \rightarrow Bi_2O_3$
- 4. $Co(OH)_2 \rightarrow CoOHCl \rightarrow CoCl_2 \rightarrow Co(NO_3)_2$
- 5. $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbOHNO_3 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow K_2PbO_2$
- 6. $NiCl_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow NiOHCl \rightarrow NiCl_2$
- 7. $CrOHCl_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow CrOHSO_4$
- 8. $(SnOH)_2SO_4 \rightarrow SnSO_4 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Na_2SnO_2$
- 9. NiBr₂ \rightarrow NiOHBr \rightarrow Ni(OH)₂ \rightarrow NiSO₄
- 10. $CoSO_4 \rightarrow Co(OH)_2 \rightarrow (CoOH)_2SO_4 \rightarrow Co(NO_3)_2$
- 11. $[Cr(OH)_2]_2SO_4 \rightarrow CrOHSO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrCl_3$
- 12. $NiSO_4 \rightarrow (NiOH)_2SO_4 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow NiBr_2$
- 13. $FeOHSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow FeCl_3$
- 14. $NiBr_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow NiOHCl \rightarrow NiCl_2$
- 15. $Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_2Cl \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(NO_3)_3$
- 16. $Sn(OH)_2 \rightarrow SnOHCl \rightarrow K_2SnO_2 \rightarrow Sn(OH)_2$
- 17. $CoCl_2 \rightarrow Co(OH)_2 \rightarrow (CuOH)_2SO_4 \rightarrow CoSO_4$
- 18. $Bi(OH)_3 \rightarrow Bi(OH)_2NO_3 \rightarrow Bi(OH)_3 \rightarrow Bi_2O_3$
- 19. $Cu(OH)_2 \rightarrow CuOHCl \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2$
- 20. $CoSO_4 \rightarrow (CoOH)_2SO_4 \rightarrow Co(OH)_2 \rightarrow Co(NO_3)_2$
- 21. $Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiOHNO_3 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow (NiOH)_2SO_4$
- 22. $Bi(OH)_2NO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 \rightarrow Bi(OH)_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3$
- 23. $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrOHSO_4 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_3CrO_3$
- 24. $SnCl_2 \rightarrow SnOHCl \rightarrow Na_2SnO_2 \rightarrow Sn(OH)_2$
- 25. $Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(OH)NO_3 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow K_2PbO_2$
- 26. $Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow K_2CO_3$
- 27. AlCl₃ \rightarrow Al(OH)₃ \rightarrow Al(OH)₂Cl \rightarrow Al(NO₃)₃
- 28. MgO \rightarrow Mg(NO₃)₂ \rightarrow Mg(OH)₂ \rightarrow MgCl₂
- 29. Na₂S \rightarrow NaHS \rightarrow Na₂S \rightarrow H₂S
- 30. $H_2SO_3 \rightarrow KHSO_3 \rightarrow K_2SO_3 \rightarrow H_2SO_3$

Задание 3: Напишите уравнения реакций (по две для каждого варианта) и составьте к ним электронно-ионные схемы. Для реакций металлов с H_2SO_4 концентрированной и HNO_3 значение потенциала окислителя примите равным более 1 В. Оцените практическую устойчивость металлов в данной среде.

```
1. Al + HCl
                                               16. Sn + H_2O + O_2
  H_2SO_4конц. + Cu
                                                    H_2SO_4конц. + Ві
                                               17. Co + NaOH + H_2O + O_2
2. Al + H_2O + O_2
  H_2SO_4конц. + Sn
                                                    H_2SO_4конц. + Co
3. Al + H_2O
                                               18. Sn + NaOH + H_2O + O_2
                                                    H_2SO_4конц. + Ве
  H_2SO_4конц. + Zn
4. Al + KOH + H_2O
                                               19. Ni + H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>
   HNO_3разб. + Be
                                                    HNO<sub>3</sub>paзб. + Pb
5. Al + NaOH + H_2O
                                               20. Pb + KOH + H_2O + O_2
   HNO<sub>3</sub>paзб. + Cd
                                                   HNO<sub>3</sub>paзб. + Cr
6. Cu + H_2O + O_2
                                               21. Cr + KOH + H_2O + O_2
   HNO_3pa36. + Mg
                                                    H_2SO_4конц., t^{\circ} + A1
7. Cu + NaOH + H_2O + O_2
                                               22. Pb + H_2O + O_2
 НО3конц. + Ва
                                                   HNO_3pa36. + Bi
8. Fe + H_2O + O_2
                                               23. Bi + KOH + H_2O + O_2
   HNO<sub>3</sub>конц. + Рb
                                                    HNO_3конц., t^{\circ} + Ni
9. Cr + H_2O
                                               24. Cr + HCl
                                                    H_2SO_4конц. + Mg
   HNO<sub>3</sub>pa<sub>3</sub>δ. + Fe → Fe<sup>3+</sup>
10. Zn + H_2O
                                               25. Al + HCl
                                                   Zn + NaOH + H_2O
    H_2SO_4конц., t^{\circ} + Al \rightarrow
11. Zn + NaOH + H_2O
                                               26. Ti + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>конц., t°
    H_2SO_4конц., t^{\circ} + Ni \rightarrow
                                                    Cd + KOH + H_2O + O_2
12. Zn + H_2SO_4 pas 6. +O_2
                                               27. Ti + HNO<sub>3</sub>разб.
    HNO<sub>3</sub>конц., t^{\circ} + Fe \rightarrow Fe^{3+}
                                                    Cd + KOH + H_2O
13. Cr + H_2O + O_2
                                               28. Cd + HCl + O_2
    HNO<sub>3</sub>paзб. +Cu
                                                    Be + H_2SO_4конц.
14. Zn + NaOH + H_2O + O_2
                                               29. Fe + KOH + H_2O + O_2
    H_2SO_4конц., t^{\circ} + Fe \rightarrow Fe^{3+}
                                                    Ag + HNO_3 конц.
15. Cr + NaOH + H_2O
                                               30. Ni + KOH + H_2O + O_2
    HNO_3разб. + Sn
                                                    Mn + H_2SO_4конц.
```

Задание 4. Составьте электронную схему и молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции (см. таблицу электродных потенциалов).

1.
$$KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + ...$$

2.
$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$$

3.
$$NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$$

4.
$$Ni(OH)_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow$$

5.
$$Co(OH)_3 + HCl \rightarrow$$

6.
$$Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow$$

7.
$$Cr_2O_3 + KClO_3 + NaOH \rightarrow$$

8.
$$TiOSO_4 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow$$

9.
$$N_2H_4 + Zn + KOH + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + ...$$

10.
$$CrCl_3 + HCl + Zn \rightarrow CrCl_2 + ...$$

11. KBr + KMnO₄ +
$$H_2SO_4 \rightarrow$$

12.
$$Na_2MoO_4 + HCl + Al \rightarrow MoCl_2 + ...$$

13.
$$C_6H_{12}O_6 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + ...$$

14.
$$FeS_2 + HNO_3$$
(конц.) $\rightarrow NO + ...$

15.
$$MnSO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow$$

16.
$$Bi(NO_3)_3 + Na_2S_2O_8 + NaOH \rightarrow$$

17. PbS + HNO₃
$$\rightarrow$$
 NO₂ + ...

18.
$$C_2H_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + ...$$

19.
$$KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$$

20.
$$Bi(NO_3)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$$

21.
$$CrCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$$

22.
$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$

23.
$$MnO_2 + HCl \rightarrow$$

24.
$$MnO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$$

25. PbS +
$$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$

26.
$$H_2O_2 + Hg(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Hg + ...$$

27.
$$Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow NO_2$$
 +

28.
$$FeCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow FeO_4^{2-} + \dots$$

29.
$$NaCrO_2 + NaClO + NaOH \rightarrow$$

30. $SnSO_4 + Ag_2O_3 + NaOH \rightarrow AgO + ...$

Тема 26: «Неметаллы»

Задание 1: Составьте электронную формулу для указанного атома элемента. Укажите низшую и высшую его степень окисления. Приведите формулы оксидов и гидроксидов в характерных для данного элемента степенях окисления и укажите их характер.

№	
варианта	Элемент
1/16	В
2/17	С
3/18	N
4/19	S
5/20	Cl
6/21	Br
7/22	Se
8/23	As
9/24	Sb
10/25	I
11/26	Si
12/27	P
13/28	At
14/29	F
15/30	Н

Задание 2. Составьте электронную схему и молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции (см. таблицу электродных потенциалов).

- 1. $C + HNO_3 \rightarrow$
- 2. $S + HNO_3 \rightarrow$

3.
$$Na_2SeO_3 + KBrO + H_2O \rightarrow$$

4.
$$NaNO_2 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow NO + ...$$

5.
$$Na_2SeO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow$$

6.
$$HClO + SO_2 + H_2O \rightarrow Cl_2 + \dots$$

7.
$$Cl_2 + J_2 + KOH \rightarrow JO_3 + \dots$$

8.
$$Na_2SO_3 + NaClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$$

9.
$$J_2 + KOH \rightarrow$$

$$10.H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S$$

$$11.H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow$$

$$12.H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow$$

$$13.\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HBrO}_3 \rightarrow$$

$$14.KIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$15.I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$$

$$16.\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$$

$$17.H_2O_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + ...$$

$$18.H_2O_2 + As_2S_3 + NH_4OH \rightarrow (NH_4)_3AsO_4 + S + ...$$

$$19.H_2O_2 + H_2S + H_2O \rightarrow$$

$$20.Na_2O + KI + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$21.KIO_4 + Br_2 + KOH \rightarrow BrO_3 + \dots$$

$$22.Cl_2 + NO + H_2O \rightarrow NO_3 \bar{} + \dots$$

$$23.H_2S + HClO + H_2O \rightarrow$$

$$24.HC1 + HNO_3 \rightarrow$$

$$25.KI + HNO_3 \rightarrow NO + ...$$

$$26.SO_2 + NaIO_3 + H_2O \rightarrow I^- + \dots$$

$$27.H_3PO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow H_3PO_4 + ..$$

$$28.Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow$$

$$29.I_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$$

$$30.NH_2OH + I_2 + H_2O \rightarrow N_2 + \dots$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для вузов /Н. В. Коровин. 10-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2008. 557 с.
- 2. Угай А.Я. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов /А.Я.Угай. 5-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2007. 527 с.
- 3. Гельфман М.И. Химия: учебник для студентов, обучающихся по техническим специальностям и направлениям / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. 3-е изд., стер. СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2003. 480 с.
- 4. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов /Н.Л.Глинка; под ред. А.И. Ермакова. 30-е изд. испр. М.: Интеграл-ПРЕСС, 2009. 728 с.
- 5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для студентов нехим. специальностей /Н.Л.Глинка; под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубинной. Изд. стер. М.: Интеграл–ПРЕСС, 2006. 204 с.
- 6. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1986. 232 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ Таблица П.1

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

ПЕРИОДЫ	ı	ПЕРИ	ОДИЧЕСКА	АЯ СИСТЕ	МА ЭЛЕМЕ	НТОВ	VII		VIII
1	Hydrogenium	11		МЕНДЕЛЕ		VI	(H)	Невіцт Гелий	порядковый
2	Li 6,941	Be 9,01218 Beryllium БЕРИЛЛИЙ	Borum Borum	Сагроисти этлерод	Nitrogenium A3OT	8	Ftorum ФТОР	Neon HEOH	обозначение элемента элемента элемента элемента элемента элемента не 4,002602 относительная атомная масса не lium
3	Natrium НАТРИЙ	Magnesium магний	26,98154 Aluminium АЛЮМИНИЙ	Silicium кремний	Phosphorum	Sulfur CEPA 32,066	Chlorum XЛОР 35,453	18 39,948 APFOH	ГЕЛИЙ
4	19 39,0983 Калий	Са 40,078 саlcium кальций	21 44,95591 Sc Scandium скандий	22 47,88 Titanium TUTAH	23 50,9415 Vanadium ВАНАДИЙ	24 51,9961 Cr Chromium XPOM	25 54,9380 1 n Manganum MAPFAHEU	26 55,847 Ferrum ЖЕЛЕЗО	27 58,9332 СО Сорынин КОБАЛЬТ 28 56,69 Niccolum НИКЕЛЬ
	29 63.546 Cuprum медь	30 65,39 Zincum цинк	Ga 69,723	Ge 72,59 Germanium ГЕРМАНИЙ	AS 74,9216 Arsenicum мышьяк	See 78,96 Setenium CEJEH	Br 79,904 Bromum BPOM	Кг 83,80 кгуртон	
5	Rb 85,4678 Вирісіцій Рубидий	\$1 87,62 Strontium СТРОНЦИЙ	39 88,9059 Yttrium иттрий	91,224 Zr Zirconium ЦИРКОН	41 92,9064 Niobium ниобий	95,94 Мо lybdaenum моливден	143 [98] Tc Technetium технеций	101,07 Ruthenium РУТЕНИЙ	45 102,9055 Rh Rhodium Родий палладий
_	47 107,8682 Ag Argentum CEPESPO	48 112,41 Cd Cadmium КАДМИЙ	Indium индий	\$1 118,710 stannum олово	Sb Stibium CYPEMA	Те Tellurium ТЕЛЛУР	53 126.9045 lodum йод	Хер 131,29 Хелоп КСЕНОН	
6	СS 132,9054 Сезіцт цезий	Bа 137.33 Вагіцт БАРИЙ	57 138,9055 Да * Lanthanum ЛАНТАН	72 178,49 На fnium гафний	73 180,9479 Та Таптајим Тантал	74 183,85 Wolframium ВОЛЬФРАМ	75 186,207 Re Rhenium РЕНИЙ	76 190,2 Osmium осмий	77 192,22 Гр. 78 195,08 Рt. 1941inum платина
Ü	79 196,9565 Au rum Золото	РТУТЬ	T1 204,383 Thallium ТАЛЛИЙ	Р b 207,2 207,2 свинец	Bi 208,9804 Візтитнит висмут	Ро [209] Родонит полоний	At 85 210 ASTAT	Rn [222] Radon PAJOH	
7	FF (223) Francium ФРАНЦИЙ	Ra [226] В В [226]	89 [227] АС ** Actinium АКТИНИЙ	104 [261] Db Dubnium Дубний	105 [262] Jollotium жолиотий	106 [263] Rutherfordium РЕЗЕРФОРДИЙ	107 [262] Bh Вогіцт БОРИЙ	108 [265] Наhnium ганий	109 [266] М аіtnorium мейтнерий
					ЛАНТАНОИДЫ '				I I
	40,1977 1 144,24 1 145 1 145 1 150,36 151,96								
90 Th 232,0381 Thorium торий пр	Pa Protactinium отактиний	Uranium VPAH 93 Neptum HERTYH	tiin Plutonium	95 [243] Ап [247] Америций	Curium B	Bk 98 California калифорни	f 99 Es 1 1 1 2 2 1 2 2 1 2 2	00 Fm 101 (258) Мермий мен	Md 102 No 103 Lr заговорий новелий 260.103 Lawrencium новелий лоуренсий

Названия химических элементов № 104 - 109 рекомендованы Комиссией IUPAC по неорганической номенклатур е 08.1994 г.

Растворимость солей и оснований в воде

		КАТИОНЫ																		
Анионы	Ag^+	A1 ³⁺	Ba ²⁺	Be ²⁺	Bi ³⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Mg ²⁺	Mn^2	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Sr ²⁺	Zn ²⁺
Br ⁻ ; Cl ⁻	Н	P	P	P	=	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	Н	P	Н	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	_	P	P
CO ₃ ²⁻	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н	_	Н	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н
PO ₄ ^{3–}	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
S ²⁻	Н	-	P	-	Н	P	Н	Н	-	Н	Н	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	P	Н
SO ₃ ²⁻	Н	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Н	P	Н	P	P	Н	P	P	P	P	P	P	_	P	P	P	М	P	Н	P
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	=	=	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н
OH ⁻	-	Н	P	Н	Н	M	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н	Н	Н	Н	P	Н

P - растворимые, **H** - нерастворимые, **M** - малорастворимы – - в водных растворах не существуют. Гидроксиды и соли, образованные катионами K^+ , Na^+ , NH_4^+ ,

а также соли азотной кислоты (анион $\mathbf{NO_{3}}^{-}$) - растворимы.

Таблица П. 3 Константы нестойкости некоторых комплексных ионов $\label{eq:BB} \mbox{В водных растворах при температуре 25°C}$

Элемент	Комплексный		Элемент	Комплексный	
	ион	Кн		ион	Кн
Ag	$[\mathrm{Ag}(\mathrm{NH_3})_2]^+$	5,8·10 ⁻⁸		[BiCl ₆] ³⁻	$3,8\cdot 10^{-7}$
	[AgBr ₂]	4,6·10 ⁻⁸	C 1	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	7,6·10 ⁻⁸
	[AgBr ₂]	1,8·10 ⁻¹²	Cd	[CdBr ₄] ²⁻	1,2·10 ⁻³
	[Ag(OH) ₂]	1,0·10 ⁻⁴		$[Cd(N_2H_4)_4]^{2+}$	1,3·10 ⁻⁴
	[Ag(CNS) ₂]	2,0.10-11		$[\mathrm{CdI_4}]^{2}$	7,9·10 ⁻⁷
	$[Ag(NO_2)_2]^{-}$	1,5·10-3		[Cd(OH) ₄] ²⁻	2,5·10-9
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	1,1·10 ⁻¹³		$[Cd(S_2O_3)_2]^{2}$	3,3·10-7
	[AgCl ₂]	9,1·10 ⁻⁶		[CdCl ₄] ²	1,3·10-3
	[Ag(CN) ₂]	1,1·10 ⁻²¹		[Cd(CN) ₄] ² -	7,8·10 ⁻¹⁸
Al	$[AlF_6]^{3}$	$2,1\cdot 10^{-21}$	Co	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	4,1·10 ⁻⁵
	[Al(OH) ₄]	1,1.10-33		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	6,2·10 ⁻³⁶
Au	[AuBr ₂]	$3,5\cdot 10^{-13}$		[Co(OH) ₃]	1,3·10 ⁻¹¹
	$[Au(CNS)_6]^3$	$9,1\cdot 10^{-43}$		[Co(CNS) ₄] ²	6,3·10 ⁻³
	[AuCl ₂]	1,6·10 ⁻¹⁰		$[Co(CN)_6]^{4}$	$8,1\cdot 10^{-20}$
	[AuCl ₄]	5,0.10-22		$[Co(CN)_6]^{3}$	1,0.10-64
	[Au(CN) ₂]	1,4·10 ⁻²⁰	Cr	[Cr(OH) ₄]	1,3·10-30
	[Au(CN) ₄]	3,8·10 ⁻²⁰		$[Cr(CNS)_6]^{3}$	1,6·10-4
Bi	[BiBr ₄]	1,4·10 ⁻⁸		[Cr(CNS) ₄]	7,9·10 ⁻⁷
	[Bi(OH) ₄]	6,3·10 ⁻³⁶	Cu	$[Cu(NH_3)_2]^+$	1,3·10-11
	[BiI ₄]	1,1·10 ⁻¹⁵		$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,1\cdot 10^{-13}$
	[Bi(CNS) ₆] ³⁻	5,9·10 ⁻⁵		[Cu(OH) ₄] ²	3,2·10 ⁻¹⁹

Продолжение П. 3

	$[Cu(CNS)_6]^{5-}$	$5,3\cdot 10^{-10}$		[HgCl ₄] ²	$8,5 \cdot 10^{-16}$
	$[Cu(CNS)_4]^{2^-}$	3,0·10 ⁻⁷		[Hg(CN) ₄] ²	4,0·10 ⁻⁴²
	$[Cu(S_2O_3)_2]^{2-}$	5,1·10 ⁻¹³	Ni	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	9,8·10-9
	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	5,0.10-31		$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	3,4·10 ⁻⁸
	[Cu(CN) ₂]	1,0.10-24		[NiBr ₄] ²⁻	$1,3\cdot 10^8$
	[CuCl ₃]	$1,3\cdot 10^2$		$[Ni(N_2H_4)_6]^{2+}$	1,0.10-12
	[Cu(OH) ₄] ²	2,8·10 ⁻¹⁵		[Ni(CN) ₄] ²⁻	1,0.10-31
Fe	$[Fe(NH_3)_4]^{2+}$	2,0.10-4	Pt	$[PtBr_4]^{2}$	$3,2\cdot 10^{-21}$
	$[FeF_6]^{3}$	7,9·10 ⁻¹⁷		[PtCl ₄] ²⁻	1,0.10-16
	[Fe(OH) ₄] ²⁻	2,8·10-9	Sn	[Sn(OH) ₃]	$7,4\cdot 10^{-26}$
	[Fe(OH) ₃]	$2,1\cdot 10^{-31}$		[SnCl ₄] ²⁻	3,3·10 ⁻²
	$[Fe(CNS)_6]^{3-}$	5,9·10 ⁻⁴		$[SnCl_6]^{2}$	1,5·10-9
	[Fe(CNS) ₄] ³ -	2,9·10 ⁻⁵	V	$[V(OH)_2]^+$	2,5·10 ⁻²²
	[FeF ₄]	1,8·10 ⁻¹⁶		[VO(OH)] ⁺	2,5·10-9
	[FeCl ₄]	7,9·10 ⁻⁸	Zn	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	3,5·10 ⁻¹⁰
	$[Fe(CN)_6]^4$	1,3·10 ⁻³⁷		$[ZnBr_4]^{2}$	$3,2\cdot 10^2$
	[Fe(CN) ₆] ³ -	1,3·10 ⁻⁴²		$[Zn(N_2H_4)_4]^{2+}$	1,3·10-4
	[Fe(OH) ₄]	2,8·10-9		[Zn(NH2OH)2]2+	9,8·10-2
Hg	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	5,0.10-20		$[ZnI_4]^{2}$	$2,0\cdot 10^2$
	[HgBr ₄] ²⁻	1,0.10-21		$[Zn(CNS)_4]^{2}$	2,0.10-4
	[Hg(OH) ₃]	6,3·10 ⁻²²		$[Zn(S_2O_3)_2]^{2^{-}}$	2,6·10-5
	$[HgI_4]^{2}$	1,5·10 ⁻³⁰		$[ZnCl_4]^2$	1,1·10
	[Fe(CNS) ₄] ²	1,3·10 ⁻²¹		$[Zn(OH)_4]^2$	2,0·10 ⁻¹⁸

Таблица П. 4 Окислительно-восстановительные потенциалы водорода, кислорода и некоторых металлов в разных средах

Кислота (рН=0)	φ,Β	Вода (рН=7)	φ ,Β	Щелочь (pH=14)	φ ,Β
2H ⁺ /H ₂	0,00	$2H_2O/H_2$	-0,41	2H ₂ O/H ₂	-0,83
$O_2/2H_2O$	+ 1,22	O ₂ /4OH ⁻	+0,81	O ₂ /4OH ⁻	+0,40
Al ³⁺ /Al	-1,66	Al(OH) ₃ /Al	-1,88	AlO ₂ -/Al	-2,36
Bi ³⁺ /Bi	+0,32	BiO ⁺ /Bi	-0,04	Bi ₂ O ₃ /Bi	-0,45
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Cd(OH) ₂ /Cd	-0,41	Cd(OH) ₂ /Cd	-0,82
Co ²⁺ /Co	-0,28	Co(OH) ₂ /Co	-0,32	Co(OH) ₂ /Co	-0,73
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Cr(OH) ₃ /Cr	-0,93	CrO ₂ ⁻ /Cr	-1,32
Cu ²⁺ /Cu	+0,34	Cu(OH) ₂ /Cu	+0,19	Cu(OH) ₂ /Cu	-0,22
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Fe(OH) ₂ /Fe	-0,46	Fe(OH) ₂ /Fe	-0,87
Mg ²⁺ /Mg	-2,36	Mg(OH) ₂ /Mg	-2,38	Mg(OH) ₂ /Mg	-2,69
Ni ²⁺ /Ni	-0,25	Ni(OH) ₂ /Ni	-0,30	Ni(OH) ₂ /Ni	-0,72
Pb ²⁺ /Pb	-0,13	Pb(OH) ₂ /Pb	-0,14	PbO ₂ ²⁻ /Pb	-0,54
Sn ²⁺ /Sn	-0,14	Sn(OH) ₂ /Sn	-0,50	SnO ₂ ²⁻ /Sn	-0,91
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Zn(OH) ₂ /Zn	-0,81	ZnO ₂ ²⁻ /Zn	-1,22

Таблица П.5 Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (T=298K) для некоторых систем

Кислая среда		Щелочная среда	<u> </u>
Электродная реакция	E ⁰ ,B	Электродная реакция	E^0 ,B
Li ⁺ +e ⁻ =Li	-3,045		
$Rb^++e^-=Rb$	-2,925		
$K^++e^-=K$	-2,925		
$Cs^++e^-=Cs$	-2,923		
$Ba^{2+}+2e^{-}=Ba$	-2,906		
$Ca^{2+}+2e^{-}=Ca$	-2,866		
$Na^++e^-=Na$	-2,714		
$Mg^{2+}+2e^{-}=Mg$	-2,363		
$Be^{2+}+2e^{-}=Be$	-1,847		
$A1^{3+}+3e^{-}=A1$	-1,662	$Al(OH)_4$ +3e= $Al+4OH$	-2,31
$Ti^{2+}+2e^{-}=Ti$	-1,628		
$V^{2+}+2e^{-}=V$	-1,186		
$Mn^{2+}+2e^{-}=Mn$	-1,180		
$Cr^{2+}+2e^{-}=Cr$	-0,913		
$Zn^{2+}+2e^{-}=Zn$	-0,763	$Zn(OH)_4^2 + 2e^- = Zn + 4OH^-$	-1,19
$Cr^{3+}+3e^{-}=Cr$	-0,744	$Cr(OH)_4$ +3e= $Cr+4OH$	-1,32
$Fe^{2+}+2e^{-}=Fe$	-0.440	$Fe(OH)_2+2e^-=Fe+2OH^-$	-0,87
$Cd^{2+}+2e^{-}=Cd$	-0,403	$Cd(OH)_2+2e^-=Cd+2OH^-$	-0,82
$Co^{2+}+2e^{-}=Co$	-0,277	$Co(OH)_2+2e^-=Co+2OH^-$	-0,73
$Ni^{2+}+2e^{-}=Ni$	-0,250	$Ni(OH)_2+2e^-=Ni+2OH^-$	-0,69
$Sn^{2+}+2e^{-}=Sn$	-0,136	$Sn(OH)_4^2 + 2e^- = Sn + 4OH^-$	-0,91
$Pb^{2+}+2e^{-}=Pb$	-0,126	$Pb(OH)_3 + 2e^- = Pb + 3OH^-$	-0,54
$Fe^{3+}+3e^{-}=Fe$	-0,036	$Fe(OH)_3+e^-=Fe(OH)_2+OH^-$	-0,55
$H^{+}+e^{-}=^{1}/_{2}H_{2}$	+0,000	$2H_2O+2e^{-}=H_2+2OH^{-}$	-0,83
$Cu^{2+}+2e^{-}=Cu$	+0,337	$Cu(OH)_2+2e^-=Cu+2OH^-$	0,22
$Ag^++e^-=Ag$	+0,799		
$Hg^{2+} + 2e^{-} = Hg$	+0,854		
$Pd^{2+}+2e^{-}=Pd$	+0,987		
$^{1}/_{2}\mathrm{Br}_{2}+\mathrm{e}^{-}=\mathrm{Br}^{-}$	+1,065		
$Pt^{2+}+2e^{-}=Pt$	+1,19		
$^{1}/_{2}Cl_{2}+e^{-}=Cl^{-}$	+1,359		
$Au^{3+}+3e^{-}=Au$	+1,498		
$^{1}/_{2}F_{2}+e^{-}=F^{-}$	+2,84		
$Cr^{3+}+e^{-}=Cr^{2+}$	-0,408		
$Ti^{3+}+e^{-}=Ti^{2+}$	-0,368		
$Sn^{4+}+2e^{-}=Sn^{2+}$	+0,15		

$Cu^{2+}+e^{-}=Cu^{+}$	0,153	$2Cu(OH)_2+2e^{-}$	+0,14
		$=Cu_2O+2OH^-+H_2O$	
$SO_4^{2-}+10H^++8e^-$	+0,303		
$=H_2Saq+4H_2O$			
$I_2 + 2e^{-} = 2I^{-}$	+0,536		
$Fe^{3+}+e^{-}=Fe^{2+}$	+0,771		
$NO_3^-+2H^++2e=NO_2^-+H_2O$	+0,94		
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	+1,19	ClO_4 + H_2O + $2e$ = ClO_3	+0,36
		+2OH-	
$\operatorname{Cr_2O_7^{2-}}$	+1,33	CrO ₄ ²⁻	-0,72
$+14H^{+}+6e=2Cr^{3+}+7H_{2}O$	ŕ	$+4H_2O+3e=Cr(OH)_4$,
_		+4OH-	
$PbO_2+4H^++2e=Pb^{2+}+2H_2O$	+1,455	PbO ₂ +H ₂ O+2e=PbO+4OH ⁻	-0,25
MnO_4	+1,51	$MnO_4^-+e=MnO_4^{2-}$	+0,56
$+8H^{+}+5e=Mn^{2+}+4H_{2}O$, -
$HClO_2+2H^++2e=HclO+H_2O$	+1,64	$ClO_2^-+H_2O+2e=ClO^-$	+0,66
	y -	+2OH-	- ,
PbO ₂ +4H ⁺ +SO ₄ ²⁻	+1,685		
$+2e=PbSO_4+2H_2O$,		
$H_2O_2+2H^++2e=2H_2O$	+1,776		
$Co^{3+}+e=Co^{2+}$	+1,81		
$S_2O_8^2 + 2e^- = 2SO_4^2$	+2,01		
$O_2+2H^++2e=H_2O_2$	+0,68		
$O_2+4H^++4e=2H_2O$	+1,23	$^{1/2}O_2+H_2O+2e=2OH^-$	+0,401
$IO_3^-+6H^++5e=^1/_2I_2+3H_2O$	+1,20	$IO_3^-+3H_2O+5e=^1/_2I_2+6OH^-$	+0,21
$IO_3^-+6H^++6e=I^-+3H_2O$	+1,08	$IO_3^-+3H_2O+6e=I^-+6OH^-$	+0,26
$IO_4^- + 8H^+ + 8e = I^- + 4H_2O$	+1,40		,
$IO_4^- + 8H^+ + 7e^{-1}/_2I_2 + 4H_2O$	+1,34	$IO_4^- + 4H_2O + 8e = I^- + 8OH^-$	+0,39
$BrO_3^-+6H^++6e=Br^-+3H_2O$	+1,44	$BrO_3^- + H_2O + 6e = Br^- + 2OH^-$	+0,77
$BrO_3^-+6H^++5e^{-1}/_2Br_2+3H_2O$	+1,48	BrO_3^-	+0,50
		$+3H_2O+5e=^{1}/_2Br_2+6OH^{-1}$,
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e = BrO_3^- + H_2O$	+1,85	BrO_4 + H_2O + $2e$ = BrO_3	+1,03
	, , -	+2OH-	, -
$TiO^{2+}+2H^{+}+4e=Ti+H_{2}O$	-0,89		
$TiO^{2+}+2H^{+}+e=Ti^{3+}+H_{2}O$	+0,12		
$VO^{2+}+2H^{+}+e=V^{3+}+H_{2}O$	+0,34		
$VO_4^{3-}+6H^++e=VO^{2+}+3H_2O$	+1,26		
2ClO ₃ -	+1,46		
$+12H^{+}+10e=Cl_{2}+6H_{2}O$			
$ClO_3^-+6H^++6e=Cl^-+3H_2O$	+1,45	$ClO_3^-+3H_2O+6e=Cl^-+6OH^-$	+0,63
$HclO+H^{+}+2e=Cl^{-}+H_{2}O$	+1,49	$ClO^{-}+H_{2}O+2e=Cl^{-}+2OH^{-}$	+0,89
2HclO+2H++2e=Cl ₂ +2H ₂ O	+1,63	2ClO-	+0,49
	_,,,,	$+2H_2O+2e=Cl_2+4OH^{-1}$	~, -?
		121120120 01211011	

Продолжение П. 5

$S+2H^++2e=H_2S$	+0,14	S+2e=S ²⁻	-0,48
$SO_2+4H^++4e=S+2H_2O$	+0,45	$SO_3^{2-}+3H_2O+4e=S+6OH^{-}$	-0,66
$SO_4^{2-}+4H^++2e=SO_2+2H_2O$	+0,17		
$SO_4^{2-}+8H^++6e=S+4H_2O$	+0,36		
$NO_3^-+3H^++2e=HNO_2+H_2O$	+0,94	$NO_3^-+H_2O+2e=NO_2^-$	+0,01
		+2OH ⁻	
$NO_2+2H^++2e=NO+2H_2O$	+1,05		
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,96	NO_3^-	-0,14
		$+2H_2O+3e=NO+4OH^-$	
$NO_2+8H^++7e=NH_4^++2H_2O$	+0,90		
$N_2+8H^++6e=2NH_4^+$	+0,25	$N_2+6H_2O+6e=2NH_3+6OH^-$	-0,74
$P+3H^{+}+3e=PH_{3}$	+0,06		
$H_3PO_3+3H^++2e=P+3H_2O$	-0,52		
$H_3PO_4+5H^++5e=P+4H_2O$	-0,41		