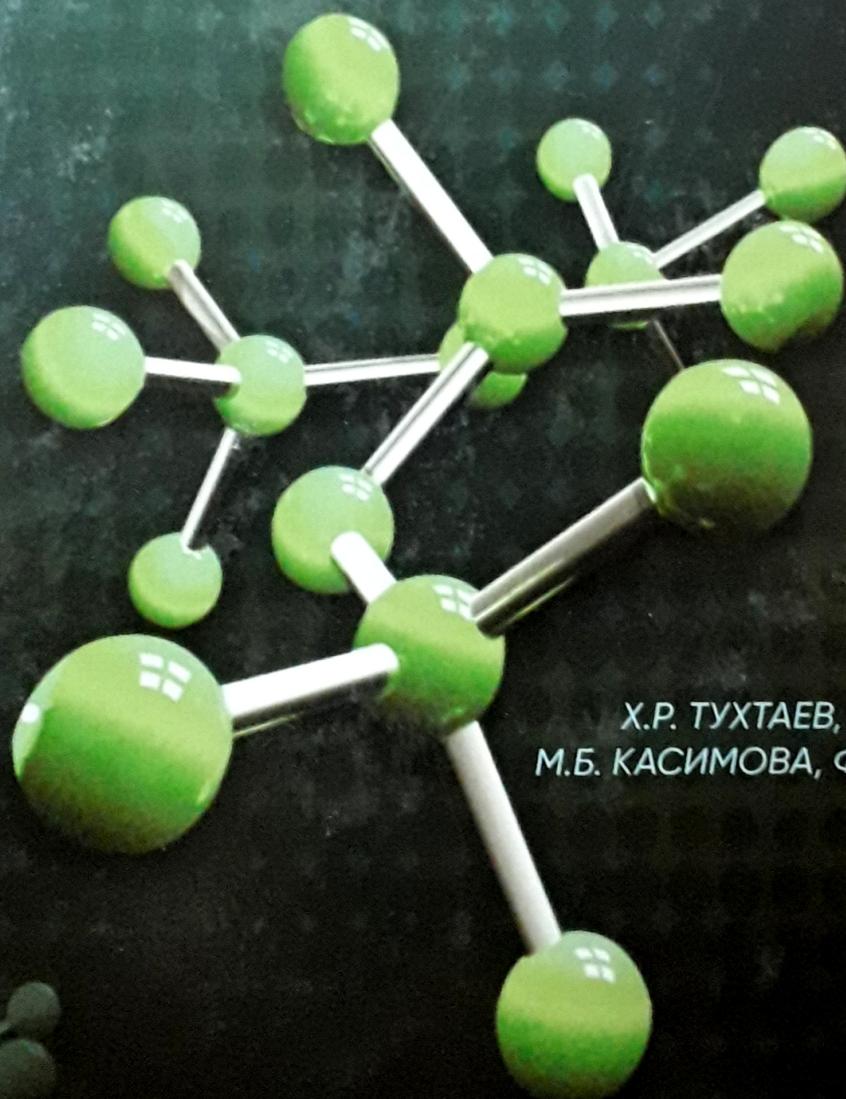


# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЧАСТЬ – ХИМИЯ P-ЭЛЕМЕНТОВ



Х.Р. ТУХТАЕВ, А.Т. ШАРИПОВ,  
М.Б. КАСИМОВА, Ф.Р. ЖУМАБАЕВ.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И  
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

346  
T-91



Учебное пособие  
для студентов 1 курса фармацевтического  
института по предмету:

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ – ХИМИЯ P-ЭЛЕМЕНТОВ

Сфера знаний:	500000	Здравоохранение и социальное обеспечение
Сфера образования:	510000	Здравоохранения
Специальность	5510500	Фармация (по видам)
образования:	5510600	Промышленная фармация (по видам)

Ташкент  
«EFFECT-D» – 2021



УДК 546(075.8)

КБК 24.1я73

Т 91

*Авторы:*

- Тухтаев Х.Р.** – ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, д.ф.н.;
- Шарипов А.Т.** – ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, д.ф.н.;
- Касимова М.Б.** – ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, ст. преп.;
- Жумабаев Ф.Р.** - ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, ассистент.

*Рецензенты:*

- Мухамедова Б.И.** – ТашФармиИ, кафедра аналитической химии, к.ф.н., доц.;
- Сидиков А.С.** – ТКТИ, кафедра общей и неорганической химии, д.х.н., проф.

ISBN 978-9943-7067-9-8

Т 91

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ – ХИМИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ.**

Учебное пособие для студентов 1 курса фармацевтического института; Тухтаев Х.Р. и др. / Ташкентский фармацевтический институт. – Т.: «EFFECT-D». 2021. – 200 б.

Выполнение лабораторных работ по неорганической химии потребует знать навыков использования необходимых оборудований и реактивов, особенно правил их безопасного применения. Для правильного и точного выполнения лабораторных заданий необходимо осваивать теоретический материал данного раздела. Согласно календарному плану лабораторные работы составляют основу самостоятельного задания студентов. Лабораторные работы подкрепляют прочитанных лекций и дают возможность усваивать материал самостоятельно.

Прежде всего студент должен прочитать данный материал из материалов учебника и текста лекций и переписать краткое содержание в рабочую тетрадь. Рабочая тетрадь отражает основную деятельность студента в химической лаборатории. В тетраде следует отражать свои наблюдения по выполненному опыту и выводы из занятия.

ISBN 978-9943-7067-9-8

© «EFFECT-D», 2021  
© Тухтаев Х.Р. и др., 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

№	<i>Теоретические материалы</i>	
	Название темы	стр
<b>I.</b>	<b>ЭЛЕМЕНТЫ 13-Й ГРУППЫ. ГРУППА БОРА</b>	5
<b>1.1.</b>	<b>Лабораторная работа №1. Элементы 13-й группы. Соединения бора, и их свойства.</b>	5
	1.1.1. Элементы 13 группы	5
	1.1.2. Бор, его соединения и свойства	5
	<i>Вопросы и задание</i>	17
<b>1.2.</b>	<b>Лабораторная работа №2. Соединения алюминия, галлия, индия, и их свойства.</b>	19
	1.2.1. Алюминий и его соединения	19
	1.2.2. Подгруппа элементов галлия	22
	<i>Вопросы и задание</i>	29
<b>II.</b>	<b>ЭЛЕМЕНТЫ 14-Й ГРУППЫ. ГРУППА УГЛЕРОДА</b>	33
<b>2.1.</b>	<b>Лабораторная работа №3. Элементы 14-й группы. Соединения углерода, и их свойства.</b>	
	2.1.1. Элементы 14 группы	33
	2.1.2. Углерод	33
	2.1.3. Дициан и его соединения	42
	<i>Вопросы и задание</i>	48
<b>2.2.</b>	<b>Лабораторная работа №4. Кремний. Соединения кремния и их свойства.</b>	49
	2.2.1. Кремний. Соединения кремния, и их свойства	49
	<i>Вопросы и задание</i>	58
<b>2.3.</b>	<b>Лабораторная работа №5. Германий, олово и свинец. Их соединения и свойства.</b>	62
	2.3.1. Германий, олово и свинец. Их соединения и свойства	62
	<i>Вопросы и задание</i>	73
<b>III.</b>	<b>ЭЛЕМЕНТЫ 15-Й ГРУППЫ. ПНИКТОГЕНЫ</b>	77
<b>3.1.</b>	<b>Лабораторная работа №6. Элементы 15-й группы (пниктогены), азот и его соединения.</b>	
	3.1.1. Элементы 15 группы	77
	3.1.2. Азот	77
	3.1.3. Водородные соединения азота	79
	3.1.4. Кислородные соединения азота	85
	3.1.5. Азотная кислота и ее соли	89
	<i>Вопросы и задание</i>	96

<b>3.2.</b>	<b>Лабораторная работа №7. Соединения фосфора, и их свойства.</b>	104
	3.2.1. Фосфор	104
	3.2.2. Оксиды и кислоты фосфора	107
	<i>Вопросы и задание</i>	115
<b>3.3.</b>	<b>Лабораторная работа №8. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута, и их свойства.</b>	123
	3.3.1. Мышьяк	123
	3.3.2. Сурьма	126
	3.3.3. Висмут	127
	<i>Вопросы и задание</i>	133
<b>IV.</b>	<b>ЭЛЕМЕНТЫ 16-Й ГРУППЫ. ХАЛКОГЕНЫ</b>	134
<b>4.1.</b>	<b>Лабораторная работа №9. Элементы 16-й группы (Халкогены). Кислород и сера, их соединения и свойства.</b>	
	4.1.1. Элементы 16 группы	134
	4.1.2. Кислород и его свойства	134
	4.1.3. Сера	137
	4.1.4. Серная кислота и ее свойства	144
	4.1.5. Сложные кислоты серы	146
	4.1.6. Селен, теллур и полоний	148
	4.1.7. Применение в медицине элементов 16-й группы	151
	<i>Вопросы и задание</i>	159
<b>V.</b>	<b>ЭЛЕМЕНТЫ 17-Й ГРУППЫ. ГАЛОГЕНЫ И ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ</b>	166
<b>5.1.</b>	<b>Лабораторная работа №10. Элементы 17-й группы (галогены). Соединения фтора, хлора, и их свойства.</b>	
	5.1.1. 17 группа периодической системы	166
	5.1.2. Фтор	167
	5.1.3. Хлор и его соединения	169
	5.1.4. Кислородные соединения хлора	171
	<i>Вопросы и задание</i>	178
<b>5.2.</b>	<b>Лабораторная работа №11. Соединения брома и йода. Элементы бионеорганической химии</b>	179
	5.2.1. Бром	179
	5.2.2. Йод	180
	5.2.3. Соединения галогенов между собой	184
	5.2.4. Значение галогенов в медицине	184
	5.2.5. Элементы 18 группы	188
	<i>Вопросы и задание</i>	192
	<b>ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА</b>	198

## ГЛАВА 1. ЭЛЕМЕНТЫ 13-Й ГРУППЫ. ГРУППА БОРА



### 1.1.1. Элементы 13 группы

B, Al, Ga, In и Tl относятся к элементам 13 группы. На внешней оболочке элементов этой группы имеется по 3 электрона. Это  $n s$  и  $n p$  электроны. Типичным металлом является таллий. У остальных металлические свойства выражены слабее. От алюминия к таллию металлические свойства возрастают.

Металлические свойства этих элементов выражены слабее, чем у элементов 1 и 2  $s$ - блока элементов. Элементы 13 группы проявляют степень окисления + 3. Только у таллия наблюдается соединения со степенью окисления +1.

Оксид бора относится к кислотным оксидам, алюминий, галлий и индий имеют оксиды амфотерного характера, оксид таллия (III) основного характера. По сравнению с  $d$ -элементами окислительно-восстановительные реакции для этих элементов менее выражены. Однако образование различных комплексов (образование цепи, кластера, кольца) ярко выражены. Из элементов 13 группы наиболее распространенным элементом является алюминий.

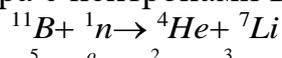
### 1.1.2. Бор, его соединения и свойства

**Природные соединения.** Открыт в 1808 г Гей-Люссаком. В природе встречается в виде соединений:  $H_3BO_3$  – борная кислота или сассолин,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  - бора,  $CaHBSiO_5$  - датолит,  $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$  – борацид. В встречаются более 87 минералов бора.

В природе встречаются два изотопа  ${}^5_{10}B$  (18,45%) и  ${}^5_{11}B$  (81,55%).

**Физические свойства.** Имеется аморфная и кристаллическая аллотропическая модификация бора. Аморфный бор представляет собой бурое вещество с высокой температурой плавления. Плохо проводит тепло и электричество.

Кристаллы бора представляют собой черное вещество (темп. пл. 2300 °С, темп. кип. 2550 °С). Кристаллы тетрагонального строения, полупроводник. Из-за взаимодействия атома бора с нейтронами в природе встречается мало:



Твердые фазы бора в качестве структурной единицы содержат фрагменты икосаэдры  ${}^1(20 \text{ граней}) B_{12}$  (рис.1.1). В соединениях бора икосаэдр повторяется в боридах и гидридах бора.

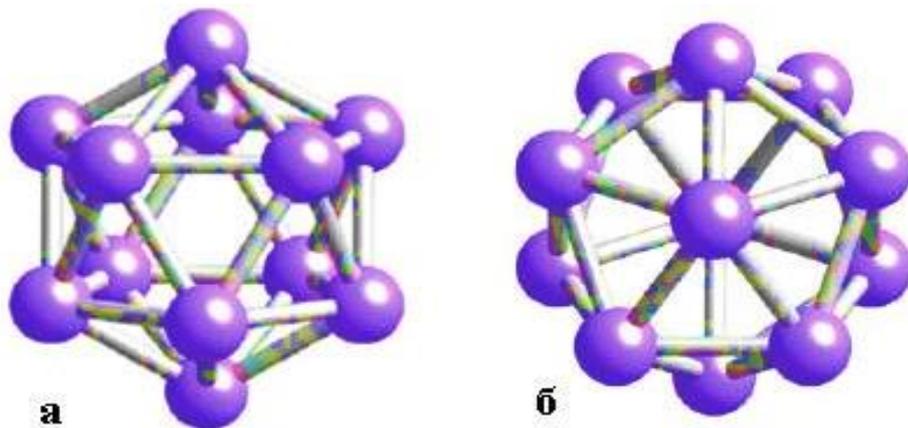
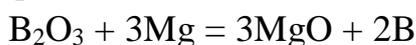
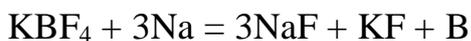


Рис. 1.1. Вид икосаэдра  $B_{12}$  ромбоэдрической модификации бора вдоль (а) и перпендикулярно (б) оси третьего порядка в кристалле.

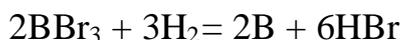
**Получение.** Из оксида бора восстанавливается магнием:



Восстановление тетраборатов активными металлами, например натрием:



Чистый бор может быть получен при электролизе фторида бора. Чистота 99,5 %, при этом образуется еще и водород. Самый чистый бор может быть получен при разложении бромидов бора в токе водорода. При нагревании до 1000 – 2000 °С в присутствии тантала:

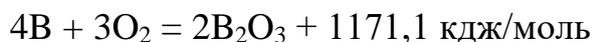


Для получения кристаллического бора следует разлагать водородные соединения:



**Применение.** Бор и его соединения используются в ядерной технике для улавливания нейтронов.

**Химические свойства.** В естественных условиях устойчив к воздействию кислорода воздуха. При 700 °С горит:



При комнатной температуре реагирует только с фтором:



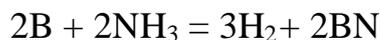
При нагревании (400°С) реагирует с хлором, бромом и серой:



При температуре 1200°С взаимодействует с азотом и образует нитриды:

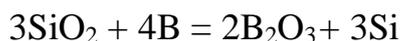


Нитриды также образуются при взаимодействии бора с аммиаком:

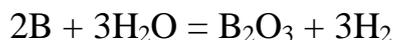


<sup>1</sup> Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004. -518 с.

При сильном нагревании - устойчивые, активные оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) окисляют бор:



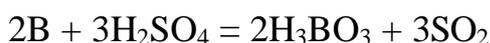
При высокой температуре бор реагирует с водой:



Взаимодействуя с щелочами В превращается в метабораты:



При взаимодействии с конц. и горячей  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и царской водкой образуется ортоборная кислота:

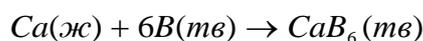


**Соединения бора с металлами.** Соединения бора с металлами называют боридами. Состав и свойства боридов различны:



Бориды d-элементов очень твердые и тугоплавкие вещества (т. пл. 2000 – 3000 °С) и химически устойчивы. Бориды циркония ( $\text{Zr}_4\text{B}$ ,  $\text{ZrB}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ); хрома ( $\text{Cr}_4\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ ), а также сплавы титана, ниобия и тантала с бором применяются для изготовления реактивных двигателей. Борид циркония  $\text{ZrB}_2$  - плавится при 3040 °С.

При взаимодействии бора с металлами получают бориды металлов:



Бориды имеют разные структуры<sup>2</sup> такие как: цепи, плоские, гофрированные сетки и кластеры. В структурах простейших боридов с высоким содержанием металлов присутствуют изолированные ионы  $\text{B}^{3-}$ . В соединениях формулы  $\text{M}_2\text{B}$ , где металлом может быть один из элементов середины или конца 3d- ряда (от марганца до никеля). Среди таких структур следует отметить, бориды  $\text{MB}_2$ , содержащие плоские или гофрированные сетки шестиугольников (рис.1.2), например, алюминий и металлы начала 3d- блока (от скандия до марганца) и уран. Бориды металлов  $\text{MB}_6$  и  $\text{MB}_{12}$ , где содержание бора высокая, атомы бора образуют сложную сеть из связанных между собой многогранников. В соединениях  $\text{MB}_6$ , которые образуют натрий, калий, кальций, барий, стронций, европий и иттербий, октаэдры  $\text{B}_6$  связаны вершинами и образуют кубическую решетку (рис.1.3.). Эти связанные кластеры несут заряд -1, -2, -3 в зависимости от катиона, который

---

<sup>2</sup> Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010*/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 337.

с ними связан. В соединениях  $MV_{12}$  образуют сеть из связанных кубоэдров (рис.1.4), а не икосаэдров. К таким боридам следует отнести металлов блока f.

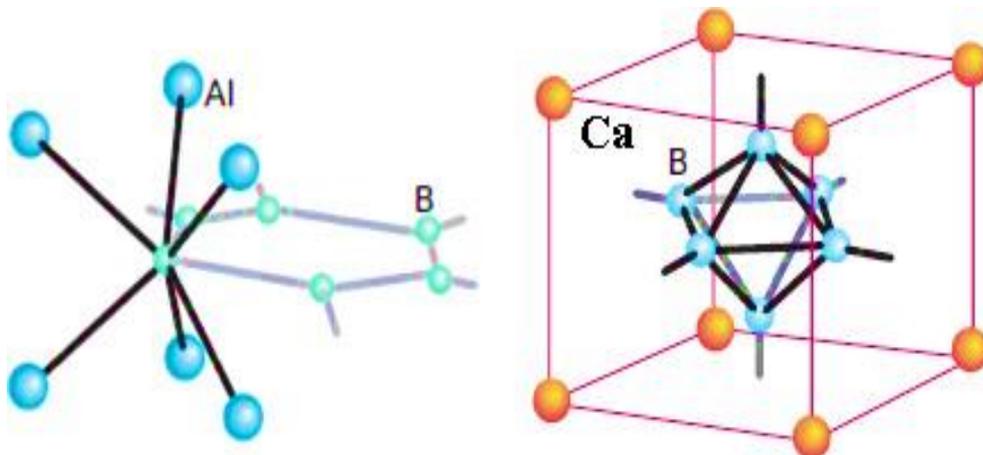


Рис.1.2. Рис. 10.7. Структура  $AlB_2$ . В структуре указан гексагональный слой атомов бора не входящих в элементарную ячейку

Рис.1.3. Структура  $CaB_6$ , соседние октаэдры В соединены связями между вершинами. Кристалл является аналогом  $CsCl$ , где 8 атомов Са окружают центральный октаэдр бора.

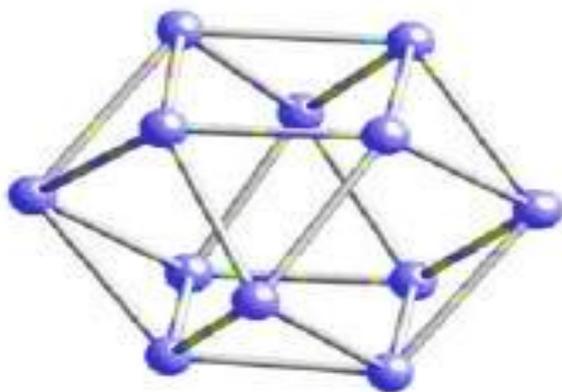
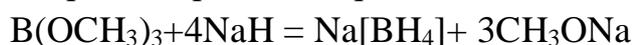


Рис.1.4. Вид  $B_{12}$  кубоэдра

**Гидробораты.** Тетрагидробораты щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой вещества с ионной структурой и напоминают соли.  $Na[BH_4]$  – белое кристаллическое вещество хорошо растворимое в воде. Это соединение может быть получено при взаимодействии триметилового эфира бора с гидридом натрия:



Тетрагидробораты, кроме щелочных и щелочноземельных металлов, например, тетрагидроборат алюминия  $[Al(BH_4)_3]$ , имеют ковалентную природу.

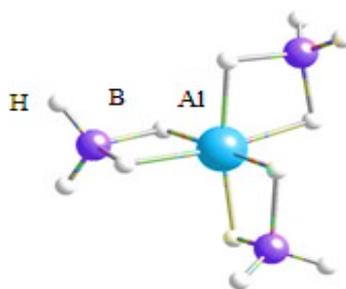
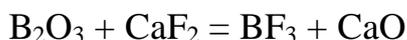


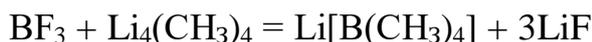
Рис.1.5. Структура тетрагидробората алюминия -  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$

**Галлоидные соединения бора.**  $\text{BF}_3$ - газ (темп. пл.-127 °С),  $\text{BCl}_3$  (темп. кип.-12,5 °С), и  $\text{BBr}_3$  жидкость (темп. кип. 90°С) и  $\text{BI}_3$  твердое вещество (темп. пл. 43°С). Тригалогениды бора являются кислотами Льюиса. Кислотность по Льюису возрастает по следующему ряду: ( $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ ), противоположен изменению электроотрицательности галогена.

Для получения  $\text{BF}_3$  взаимодействуют оксид бора и  $\text{CaF}_2$  в кислой среде:



В случае избытка реактива Гриньяра (или литий органического соединения) образуются тетраалкилы или тетраарилбораты;



Получены галогениды бора<sup>3</sup>, содержащие связь В-В. Наиболее известны среди них соединения  $\text{B}_2\text{X}_4$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ , и тетраэдрический кластер  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  (рис.1.5). Молекула  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  в твердой фазе плоская (1), а в парах два фрагмента  $\text{BCl}_2$  развернуты на 90° (2). Это различие означает, что вращение по связи В - В происходит достаточно легко, что соответствует одинарной связи (рис 1.4).  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  - реакционноспособная летучая жидкость.

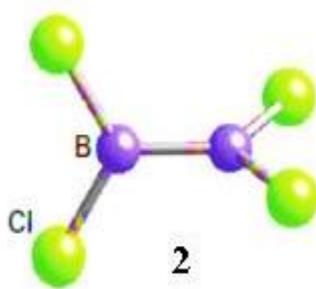
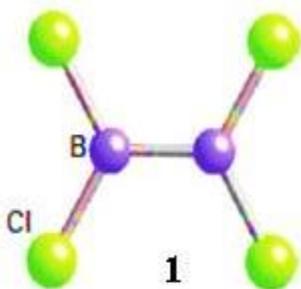
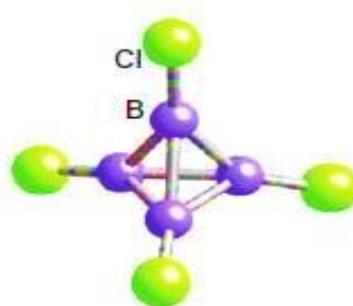


Рис.1.5. Структуры  $\text{B}_2\text{Cl}_4$

Рис.1.6. Структура  $\text{B}_4\text{Cl}_4$



Один из способов получения  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  состоит в воздействии электрического разряда на газообразный  $\text{BCl}_3$  в присутствии поглотителя атомов  $\text{Cl}$ , например, паров ртути. Спектроскопические данные показали, что при облучении  $\text{BCl}_3$  потоком электронов образуется  $\text{BCl}$ :



<sup>3</sup> Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010*/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 334.

Атомы хлора захватываются парами ртути с образованием  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (тв.), а фрагменты  $\text{BCl}$ , вероятно, объединяются с  $\text{BCl}_3$ , что приводит к молекуле  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  (рис.1.6).

**Анионные комплексы бора.**  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  – тетрафторборат натрия,  $\text{K}[\text{BF}_3\text{OH}]$  – трифторгидроксоборат калия,  $\text{K}[\text{BH}_4]$  тетрагидроборат калия,  $\text{K}[\text{BF}_3\text{H}]$ - трифторгидроборат калия и др. Эти соединения по структуре похожи на перхлораты.

**Нитриды бора.**  $\text{BN}$  - имеет гексагональную модификацию, белого цвета. Структура как у графита, но белого цвета, поэтому называется белым графитом.

Гексагональная модификация в шестичленном цикле бор и азот последовательно повторяется<sup>4</sup> (рис.1.7). Нитрид бора имеет полупроводниковое свойство. Упаковка слоев  $\text{BN}$  определяется частичным положительным зарядом на атомах бора и частичным отрицательным зарядом на атомах азота.

Слоистый нитрид бора при температуре 2000 °С и высоком давлении переходит в кристаллическую модификацию черного цвета, которая называется боразоном (рис.1.8) или эльбором. Боразон - очень твердое вещество. По твердости приближается к алмазу, однако устойчив к воздействию температуры. Окисляется на воздухе при 2000 °С. В тоже время, алмаз горит уже при 900 °С. Боразон обладает диэлектрическим свойством.

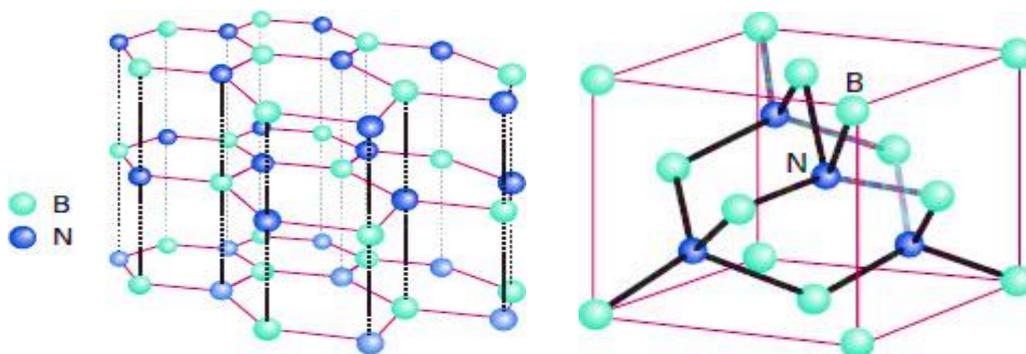


Рис.1.7. Слоистая гексагональная структура нитрида бора

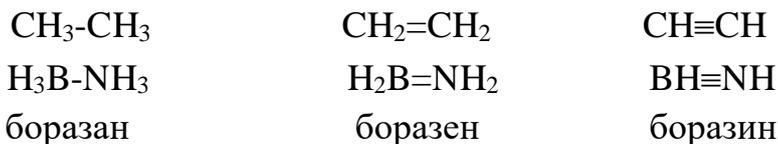
Рис.1.8. Строение кубической фазы нитрида бора

**Борорганические соединения.** В последнее время большое значение приобретают борорганические соединения. В них существуют связи  $\text{B-O-B}$ ,  $\text{B-N-B}$ ,  $\text{B-R-B}$ ,  $\text{B-S-B}$ , например,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  - боразол бесцветная жидкость (темп. пл.  $-58^\circ\text{C}$ , темп. кип.  $55^\circ\text{C}$ ). Состав и структура похожи на бензол. Поэтому называют «неорганическим бензолом». Имеются соединения

<sup>4</sup> Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 335-336.

похожие на нафталин и дифенил. Такие соединения используются в составе компонентов ракетных топлив.

Азот и бор образуют соединения схожие с алканами, алкенами и алкинами:



$\text{H}_3\text{B-NH}_3$  (твердое вещество) с дипольным моментом 5,1 D. Боразен или аминоборан легко превращается в аналог циклогексана<sup>5</sup>  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$ .

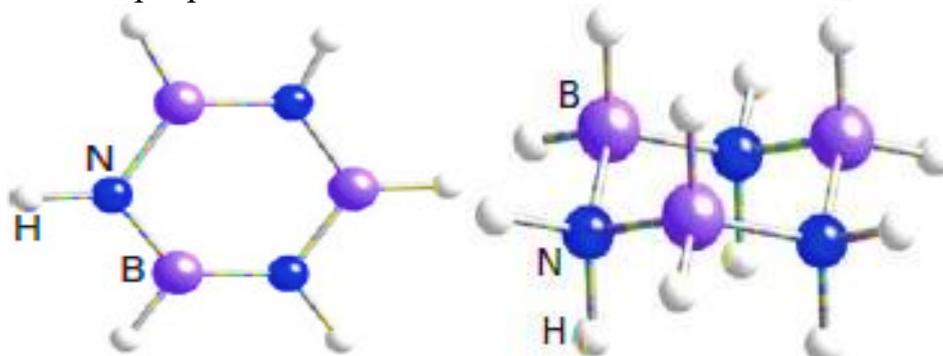
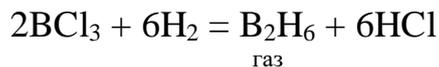


Рис.1.9. Структура боразола  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$

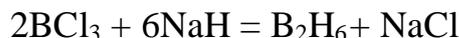
Рис.1.10. Структура аналога циклогексана  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$

Аминокарбоксиборан  $\text{H}_3\text{NBH}_2\text{COOH}$  по формуле похож на пропионовую кислоту, обладает противоопухолевой активностью и свойством восстанавливать нормальный уровень холестерина крови.

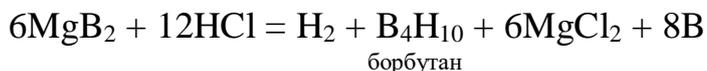
**Гидриды бора.** По получению и свойствам похожи на силаны. При взаимодействии хлорида бора и водорода образуется борэтан:



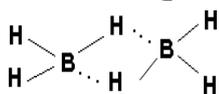
Борэтан образуется также при взаимодействии хлорида бора и гидрида натрия:



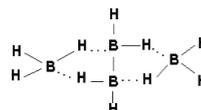
При взаимодействии боридов с кислотами образуются смеси боранов и борбутана:



$\text{B}_2\text{H}_6$  биядерное вещество (рис.1.11), газ (темп. кип.  $-92,5^\circ\text{C}$ ):



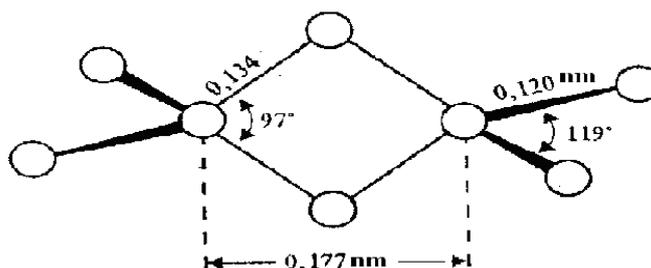
Борэтан



борбутан

<sup>5</sup> Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 336.

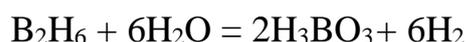
$B_4H_{10}$ - вещество следующего состава ( $BH_3 \cdot B_2H_4 \cdot BH_3$ ). Борбутан газ (темп. кип. 18 °С):



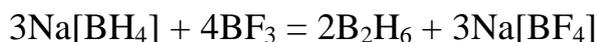
**Рис.1.11. Структура молекулы борбутана.**

Бороводороды химически активные вещества, на воздухе само окисляются и при этом выделяется большое количество энергии (например, при окислении  $B_2H_6$  выделяется тепло - 2025 кДж/моль, при горении  $C_2H_6$  образуется - 1425 кДж/моль).

Гидриды бора при взаимодействии с водой образуют ортоборную кислоту и водород:



Многие бороводороды имеют неприятный запах и очень ядовитые вещества.



Высшие бораны имеют разнообразные формы: напоминают гнезда, бабочек, паутину др. Такие молекулы электронодефицитные и не описываются представлениями структур Льюиса. Полиэдрические бораны и боргидриды имеют формулы  $B_nH_{n+4}$  и  $B_nH_{n+6}$ , а также структуры закрытых полиэдров  $[B_nH_n]^{2-}$ . Частицы, имеющие формулу<sup>6</sup>  $[B_nH_n]^{2-}$  и  $n + 1$  пару скелетных электронов, обладают **клезо-структурой**, это название произошло от греческого слова «клетка». В этой структуре атомы бора находятся в вершинах закрытого декаэдра, мостики  $B-H-B$  отсутствуют. В этом ряду известны анионы с  $n$  от 5 до 12, например: тригонально бипирамидальный ион  $[B_5H_5]^{2-}$ , октаэдрический  $[B_6H_6]^{2-}$  и икосаэдрический  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Клезо-боргидридные ионы и их аналоги среди карборанов обладают достаточной термической устойчивостью и низкой реакционной способностью.

Кластеры бора с общей формулой  $B_nH_{n+4}$  и с  $n + 2$  парами скелетных электронов имеют **нидо-структуру**, название произошло от латинского слова «гнездо». Их можно представить, как производные от клезо-боранов, если последние потеряют одну вершину, они имеют связи как  $B-B$ , так и  $B-H-B$

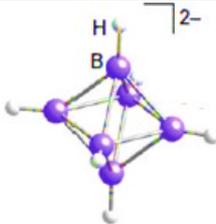
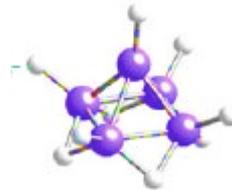
<sup>6</sup> Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 340-341.

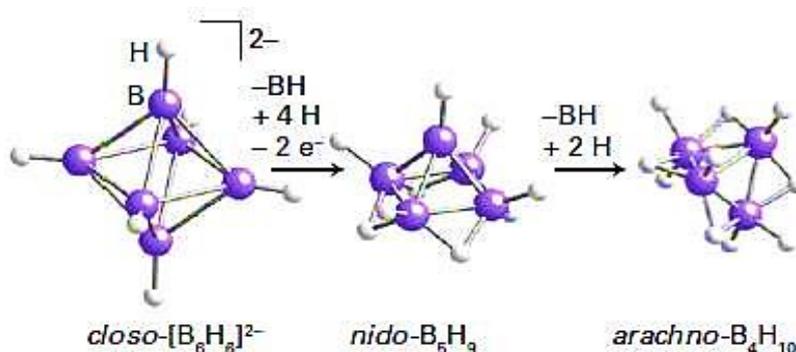
типа. Примером является  $[B_5H_9]^-$  (см. табл. 1.1). Как правило, по термической устойчивости **нидо**-бораны располагаются между **клозо**- и **арахно**-боранами.

Кластеры с общей формулой  $B_nH_{n+6}$  и  $n + 3$  парами скелетных электронов имеют **арахно**-структуру, название произошло от греческого слова — паук, так как она напоминает разорванную паутину. Их структуру можно представить, как структуру, потерявшую две вершины **клозо**-боранов; в них всегда присутствуют связи  $B-H-B$ . Одним из примеров **арахно**-боранов может служить пентаборан ( $B_5H_{11}$ , табл. 1.1). Как и большинство **арахно**-боранов-пентаборан неустойчив при комнатной температуре и очень реакционноспособен.

Переход от **клозо**- к **нидо**- и до **арахно**-боранам удачно описывается по схеме:

1.1-таблица. Клозо-боргидридные ионы и их аналоги

Клозо-боргидриды	Клозо- $B_6H_6]^{2-}$	Нидо- $[B_5H_9]$	Арахно- $[B_4H_{10}]$
Формулы			

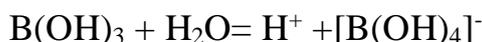


**Нидо**-структуры образуются из **клозо**-структур при отнятии группы  $BH$  и при добавлении 4 атомов  $H$ , а также окислением. От **нидо**- структур переход к **арахно** - осуществляется путем отнятия группы  $BH$  и добавлением двух атомов водорода. Известны такие структуры с многочисленными атомами бора.

**Ангидрид бора** встречается в виде двух аллотропических модификаций. Одной из них является кристаллическая форма (тем. пл.  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ангидрид бора получают при окислении бора кислородом или при обезвоживании ортоборной кислоты. Ангидриды устойчивы к воздействию тепла. При растворении в воде образуют ортоборную кислоту:



**Кислоты бора.** Ортоборная кислота ( $H_3BO_3$ ) - белое кристаллическое вещество. Ортоборная кислота мало растворяется в воде, очень слабая кислота. В отличие от обычных кислот, от нее выделяется протон из-за присоединения гидроксильных ионов:



Константы диссоциации при 20°C-  $K_1=6 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_2=2 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_3=2 \cdot 10^{-14}$ . Кислота слабее, чем  $H_2CO_3$  и  $H_2S$ .

При нагревании  $H_3BO_3$  выделяется вода и она превращается в метаборную кислоту ( $HBO_2$ ):

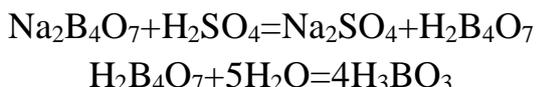


Если в горячий раствор буры добавить серную кислоту образуется ортоборная кислота в виде игольчатых кристаллов:

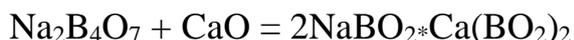


При нейтрализации  $H_3BO_3$  избытком щелочи возникают -В-О-В- связи и образуется бура:  $4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

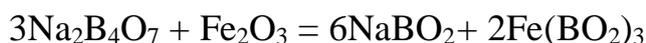
При взаимодействии буры с кислотами сначала образуется  $H_2B_4O_7$  - тетраборная кислота, которая подвергаясь гидролизу превращается в ортоборную:



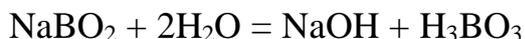
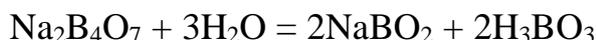
Соли ортоборатов и метаборатов имеют полимерную структуру:



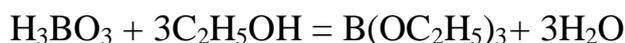
Тот факт, что оксиды металлов растворяются в буре используется при сварке металлов. Бура также превращает оксид железа (III) в метаборат:



Гидролиз буры идет в две стадии:



При нагревании ортоборной кислоты со спиртами в присутствии конц. серной кислоты образуются сложные эфиры бора (например, триэтилборат), полученный эфир горит окрашивая пламя в зеленый цвет:



**Металлобораны и карбораны.** Получены многочисленные металлобораны. Эти соединения - кластеры бора. Металлоборан, содержащий фрагмент в виде икосаэдра получен при взаимодействии  $Na_2[B_{11}H_{13}]$  с триметилалюминием (рис.1.12):



При нагревании  $B_5H_9$  с  $Fe(CO)_5$  образуется металлоборан с формулой  $[Fe(CO)_3B_4H_9]$  (рис.1.13).

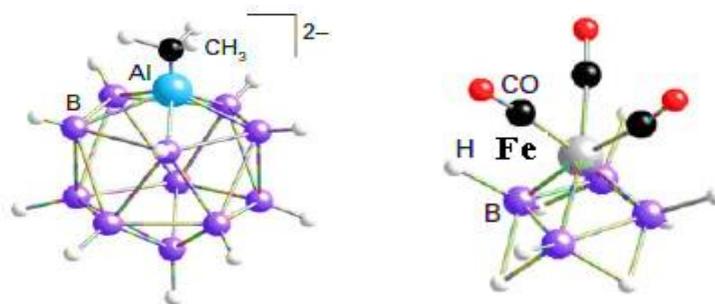


Рис.1.12. Структура<sup>7</sup> клозо -  $[B_{11}H_{11}Al(CH_3)]^2-$

Рис.1.13. Структура кластера бора с железом  $[Fe(CO)_3B_4H_9]$

К карборанам относятся многочисленные соединения, содержащие в своем составе атомы бора и углерода. Имеется определенное сходство между гидридами бора и карборанов. Аналогом  $[B_6H_6]$  является карборан  $[B_4C_2H_6]$ .

Клозо-карборан может быть получен двухстадийно из декаборана с замещением двух атомов водорода на тиоэфир:



Присоединением алкина тиоэфир превращается на карборан:

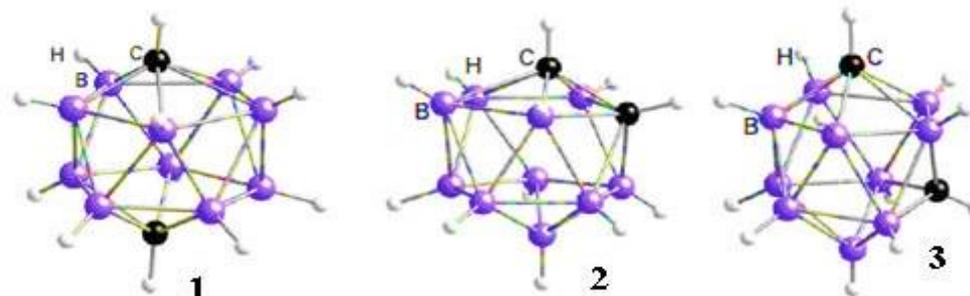
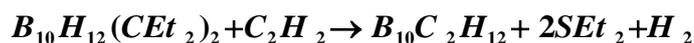
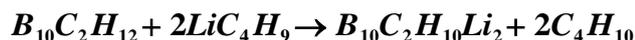


Рис.1.14. Структуры карборанов: 1-клозо-1,12-  $B_{10}C_2H_{12}$ ;

2-клозо-1,2-  $B_{10}C_2H_{12}$ ; 3-клозо-1,7-  $B_{10}C_2H_{12}$

Между этими изомерами возможен переход из одной структуры в другие при воздействии внешних факторов.

Атомы H, связанные с углеродом в 1,2-  $B_{10}C_2H_{12}$ , обладают очень слабыми кислотными свойствами, поэтому можно получить его литиевое производное в результате реакции с бутиллитием:



На основе дилитий карборанов получены двухосновные кислоты-  $B_{10}C_2H_{12}(COOH)_2$ ; диодкарбораны -  $B_{10}C_2H_{12}I_2$ ; динитрозилы -  $B_{10}C_2H_{12}(NO)_2$ .

<sup>7</sup> Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 342-343.

**Применение в медицине.** Ортоборная кислота и бура рекомендуется в качестве наружных антисептических средств в виде растворов.

Хорошая растворимость ортоборной кислоты в липидах позволяет легкому проникновению ортоборной кислоты через липидные мембраны. Из-за этого вызывается денатурация белков, что приводит к гибели микроорганизмов.

Антисептические свойства буры обусловлены ее гидролизом в следствии чего образуется ортоборная кислота.

Бор относится к жизненно важным микроэлементам. Он сильно влияет на обмен углеводов и белков в растениях. Потребность в боре особенно высока для таких технических растений как хлопок, кенаф, а также для фруктовых и овощных культур. Недостаток бора приводит к болезням семян этих растений.

**Лабораторная работа №1. Элементы 13-й группы. Соединения бора, и их свойства.**

### **ОПЫТЫ**

Необходимое оборудование: Фарфоровые чашки, тигеля, пробирки

Реактивы: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ),  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , этиловый спирт,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , конц.  $\text{HCl}$  ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ).  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ). Гранулы алюминия.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , красный и синий лакмус.

Растворы: горячий раствор  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;  $\text{AgNO}_3$  (0.05 н). 2 н  $\text{CuSO}_4$ ; 2 н  $\text{HCl}$ ; 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 н  $\text{HNO}_3$ ; 2 н  $\text{NaOH}$ ; 0.5 н  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 н  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 2 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , раствор фенолфталеина.

#### **Опыт-1. Получение ортоборной кислоты**

В отдельной пробирке взять 5-6 капель горячего раствора буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), к которому добавить 2-3 капли конц. серной кислоты. Для уменьшения растворимости  $\text{H}_3\text{BO}_3$  немедленно охлаждайте раствор. Наблюдайте за образованием маленьких иглообразных кристаллов. Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

#### **Опыт-2. Свойства ортоборной кислоты**

В пробирку налить 2 мл дистиллированной воды и сюда же добавить несколько кристаллов ортоборной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Смесь осторожно нагревайте. Наблюдайте растворение  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в горячей и холодной воде.

Раствор разделите на две части: в первой с помощью лакмусовой бумаги определите pH среды. Какова среда раствора ортоборной кислоты? Сильнокислая или слабокислая.

Во вторую пробирку добавьте немного опилок магния. Наблюдайте за выделением газа. Напишите ступенчатую диссоциацию ортоборной кислоты. Найдите из таблицы значения константы диссоциации. Напишите уравнение реакции взаимодействия магния и ортоборной кислоты.

### **Опыт-3. Получение и горение ортоборной кислоты**

В маленький тигель положите немного кристаллов ортоборной кислоты, добавьте 1-2 капли конц. серной кислоты и 5-6 капель этилового спирта и перемешивайте стеклянной палочкой. После этого сжигайте образовавшийся триэтиловый эфир ортоборной кислоты. Обратите внимание на цвет огня. Напишите уравнение получения триэтилового эфира ортоборной кислоты и горения эфира.

### **Опыт-4. Гидролиз буры**

В пробирку наливайте 1 мл дистиллированной воды и добавьте 2-3 кристаллика буры и попробуйте растворить соль. С помощью красной или синей лакмусной бумаги определяйте pH среды раствора. Напишите уравнение ступенчатого гидролиза буры. На первой стадии учитывайте образование  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{NaBO}_2$ , а на второй  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Написать уравнение гидролиза буры в молекулярной и ионной формах.

### **Опыт-5. Получение труднорастворимых боратов**

Возьмите две пробирки и в каждую налейте по 5-6 капель насыщенного раствора буры. В первую пробирку добавьте 2 капли нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , а во вторую столько же раствора  $\text{CuSO}_4$ . Учитывая образование в первой пробирке метабората серебра, а во второй метабората гидроксимагния, напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах. Обратите внимание на изменение цвета растворов.

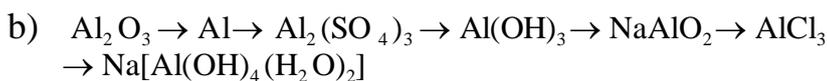
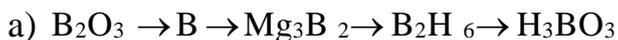
### ***Вопросы и задание***

1. Учитывая образование ортоборной кислоты напишите уравнение реакции конц. серной и азотной кислоты с бором.
2. Какие продукты образуются при смешении следующих соединений в растворе?  
а)  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$     б)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaOH} \rightarrow$     д)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
3. В каких условиях можно превращать ортоборную кислоту в метаборную и метаборную кислоту в тетраборную. Из тетраборной кислоты можно получить оксид бора? Написать уравнения реакции и продуктов каждого превращения.
4. Какие соединения бора применяются в медицине. Каково значение ортоборной кислоты и буры в медицине?

5. Из  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  каким образом можно получить метаалюминат бария? Написать уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

6. Написать уравнение реакции при взаимодействии раствора  $\text{AlCl}_3$  с раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Написать уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

7. Укажите возможные реакции для осуществления нижеследующих переходов:



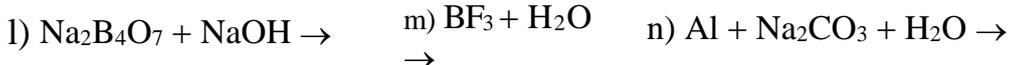
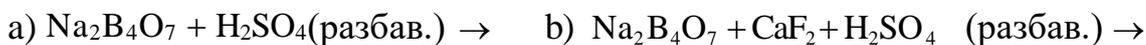
8. Какой объем 1M раствора  $\text{NaOH}$  потребуется для получения  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при нейтрализации 200 г 3 % раствора ортоборной кислоты?

9. При взаимодействии 50 г смеси магния и алюминия с избытком соляной кислоты выделится 48,25 л (в н.у.) водорода. Найти массовый состав алюминия и магния в составе сплава.

10. Почему нельзя получить растворы сульфидов, карбонатов и цианидов алюминия?

11. Какие из нижеперечисленных веществ нельзя кипятить в посуде из алюминия? Нитрат натрия, нитрат ртути, сода, хлорид калия.

12. Уравняйте следующие реакции:



13. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной формах сульфата алюминия, метаалюмината натрия, тетрабората натрия, метабората натрия.

14. При взаимодействии сульфата алюминия с избытком гидроксида калия и гидроксида аммония, только в одном случае, наблюдается выделение осадка. В каком случае остается осадок. Напишите уравнение.

15. Напишите уравнение гидролиза буры.

## Лабораторная работа №2. Соединения алюминия, галлия, индия, и их свойства.

### 1.2.1. Алюминий и его соединения

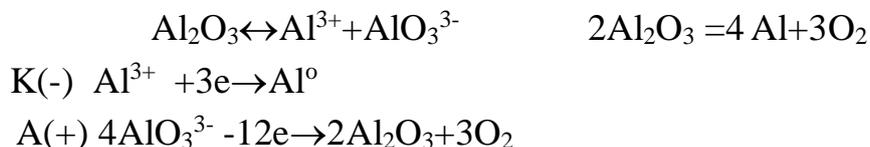
**Природные соединения.** Алюминий самый распространенный элемент земной коры.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - корунд, рубин, сапфир, ортоклаз-  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  -криолит,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$  – каолин,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - боксит,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$  нефелин,  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$  алюнит и известны множество алюмосиликатов.

Алюминий имеет только один стабильный изотоп  ${}_{13}^{27}\text{Al}$  (100%).

**Физические свойства.** Белый серебристый металл (темп. пл.  $660^\circ\text{C}$ ), хорошо проводит тепло и электричество. Из него легко изготавливается тонкая проволока. Легко превращается в пленку и порошок.

**Способы получения.** Металлический алюминий был получен немецким химиком Велером в 1887 г., путем восстановления хлорида алюминия металлическим калием:  $\text{AlCl}_3 + \text{K} = 3\text{KCl} + \text{Al}$

В промышленных условиях его получают электролизом расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8%) при  $950^\circ\text{C}$ . В качестве растворителя используется криолит  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (92%). Роль катода выполняет специальная сталь, в качестве анода используется уголь. Из-за плотности алюминий собирается на дне электролизера:



В процессе электролиза расходуется значительное количество углерода. На 1 т алюминия расходуется 550 кг электрода. При смешивании боксидов с оксидом железа (III) при высокой температуре в раствор переходит оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



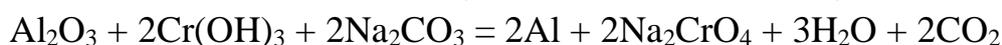
Оксид железа и другие смеси остаются в осадке, а из раствора осаждают  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при пропускании углекислого газа:



Из гидроксида удаляют воду:



Очищенный оксид наливают в ванну и восстанавливают (сухой способ):



**Применение.** Для пищевой и фармацевтической промышленности большое значение имеет алюминиевая фольга.

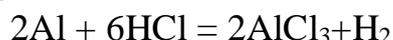
Из чистого алюминия изготавливают проводники, кабели. Он входит в состав легких и прочных сплавов. Примером алюминиевых сплавов являются дюралюминий (94%-Al, 4%-Cu, 0,5% - Mg, Mn, Fe и Si), силумин (85-90% Al, 10-14% Si, 0,1% Na). Из порошка алюминия изготавливают серебристые краски.

Со многими металлами алюминий и его аналоги образуют химические соединения — интерметаллиды, например  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ .

**Химические свойства.** Окисляется кислородом воздуха и его поверхность покрыта оксидной пленкой толщиной  $0,101 \cdot 10^{-4}$  см, которая предохраняет от дальнейшего окисления.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет несколько аллотропических модификаций. Корунд - тугоплавкое вещество и имеет высокую темп. пл.  $2050^\circ\text{C}$ . По прочности приближается к алмазу. Кристаллический  $\text{Al}_2\text{O}_3$  химически устойчив и не взаимодействует с кислотами и водой.

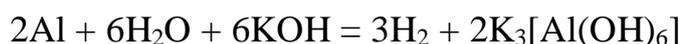
Если поверхность алюминия обрабатывается сильными окислителями (конц.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) коррозионная стойкость металла усиливается. В алюминиевых емкостях можно хранить и перевозить конц. азотную кислоту.

Алюминий взаимодействует с соляной кислотой:



Конц. азотная кислота с алюминием пассивируется.

При растворении алюминия в щелочах образуются соответствующие алюминаты:



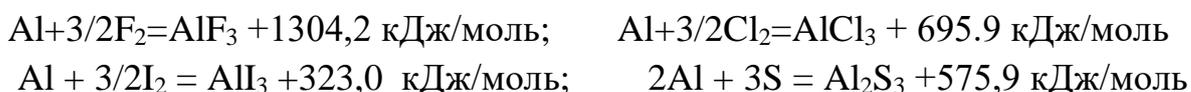
Алюминий с кислородом легко реагирует и выделяется значительное количество тепла:  $2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 1653,1 \text{ kJ/mol}$ .

При этом температура поднимается до  $3000\text{-}3500^\circ\text{C}$  и происходит испускание ультрафиолетовых лучей.

В 1859 г. Н.Н. Бекетов разработал способ восстановления оксидов с помощью алюминия. Этот способ называется алюминотермией.

На практике часто используют термитную сварку.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  нагревают с металлическим алюминием, где происходит восстановление железа и выделяется значительное количество энергии.

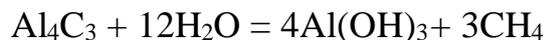
Взаимодействие алюминия с галогенами сопровождается выделением энергии:



При нагревании алюминий реагирует с азотом:



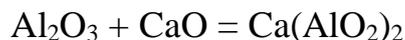
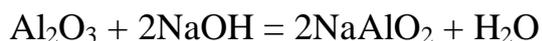
При гидролизе карбида алюминия образуется метан:



**Соединения алюминия.** Оксид алюминия встречается в природе. Он имеет красно-рубиновый цвет. Этот оксид относится к амфотерным. В воде не растворяется.



В расплавленных щелочах оксид алюминия растворяется:



Основные свойства оксида алюминия сильнее, чем кислотные. Гидроксид алюминия вещество полимерной природы, реагирует как с кислотами, так и с основаниями:

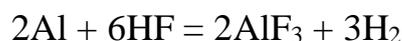


Если обезвоживать  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , то он превращается в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что называется алюмогелем. Это соединение используется в качестве адсорбента.

Соли алюминия легко подвергаются гидролизу. При переходе из растворов к сухим солям образуются кристаллогидраты.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Двойные соли алюминия называются квасцами.

Сульфид алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  (темп. пл. 1100 °C) - кристаллическое вещество и легко подвергается гидролизу при воздействии незначительного количества воды.

**Галлоидные соединения алюминия.** Фторид алюминия получают растворением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}$  в безводном HF. Это соединение химически инертное и не растворимо в воде:



Безводный хлорид алюминия на воздухе дымит, потому что подвергается гидролизу:

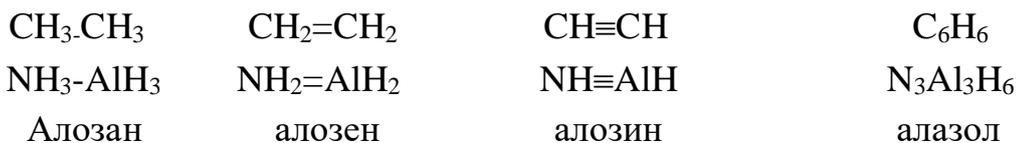


$\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$  в молекулярном виде находятся в виде димеров  $\text{Al}_2\text{Gal}_6$ .

Водородные соединения алюминия имеют полимерную структуру ( $\text{AlH}_3$ ). Белый порошок называют аланом. При 105 °C алан разлагается с образованием водорода. Алан получают взаимодействием тетрагидроалюмината лития с хлоридом алюминия в эфирной среде:

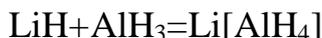


Алюминий и азот образуют очень интересные соединения, похожие на углеводороды:



**Комплексные соединения алюминия.** В растворе образуются аква комплексы  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Распространены малорастворимые комплексы фторидов:  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{AlF}_5]$ ,  $\text{Na}[\text{AlF}_4]$ . Растворимость хлор, бром, иод-содержащих комплексов в воде хорошая:  $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ ,  $\text{K}[\text{AlBr}_4]$ ,  $\text{K}[\text{AlI}_4]$ .

Для получения  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  подвергают взаимодействию  $\text{AlH}_3$  и гидрид лития в среде органических растворителей:



Эти соединения белого цвета, имеют кристаллическую структуру и используются в качестве катализатора в органической химии.

**Применение в медицине.** Соединения алюминия применяются в медицине. Гидроксид алюминия адсорбирующее и обволакивающее вещество. Он используется при изготовлении мазей, при острых и хронических язвенных гастритах, а также при увеличении кислотности желудка. Он входит в состав препарата альмагеля.

Калий-алюминиевые квасцы –  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  применяется как кровеостанавливающее вещество.

Фармакологическое действие алюминия обусловлено взаимодействием ионов алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ) с белками (протеинами) путем образования осадка гелей в виде комплексов. Это приводит к осаждению микробных клеток и предотвращению язвенных болезней.

Соединение  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  в виде 8%-ного раствора называется «Жидкостью бурова» и используется в медицине.

### 1.2.2. Подгруппа элементов галлия

В подгруппы галлия входят Ga, In и Tl. При переходе от Al к Ga атомный радиус увеличивается, а потенциал ионизации уменьшается. Элементы этой группы проявляют степень окисления +3, у таллия большинство соединений имеют степень окисления +1.

**Природные соединения.** Ga, In и Tl встречаются в составе минералов Al, Pb и Zn. Распространены изотопы галлия  ${}_{31}^{69}\text{Ga}$  (60,2%) и  ${}_{31}^{71}\text{Ga}$  (39,8%) . Одним из таких изотопов является  ${}_{31}^{72}\text{Ga}$ , время полураспада составляет 14,2 час и используется в качестве радиоактивного индикатора.

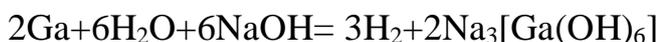
Изотопы индия встречаются в виде  $_{49}^{113}\text{In}$  (4,33%),  $_{49}^{115}\text{In}$  (95,67%). Природный изотопный состав таллия, следующий:  $_{81}^{203}\text{Tl}$  (29,50%) и  $_{81}^{205}\text{Tl}$  (70,5%).

**Получение.** Галлий и его аналоги получают переработкой полиметаллических руд, превращая их в оксиды или хлориды. Потом восстанавливают металлами или методом электролиза.

**Физические свойства.** В обычных условиях элементы группы галлия – это белые серебристые металлы, которые легко плавятся. Самую низкую температуру плавления имеет галлий (29,8°C)

**Свойства.** Поверхность галлия и индия покрыта оксидной пленкой, однако Tl легко окисляется. Эти металлы легко взаимодействуют при нагревании с кислородом, особенно таллий. Хлор, бром с этими металлами воздействует при комнатной температуре, иод при нагревании.

Галлий растворяется в щелочах и образует гидроксокомплексы галлия:



Индий и таллий устойчивы к воздействию щелочей.

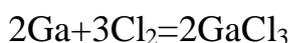
**Соединения.**  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  – белое кристаллическое вещество.  $\text{In}_2\text{O}_3$  – имеет желтый цвет.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  – вещество коричневого цвета. Оксиды не растворяются в воде. Гидроксиды Ga, In и Tl также не растворимы в воде и их свойства похожи на свойства  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В ряду Ga – In – Tl основные свойства гидроксидов возрастает. При растворении оксидов и гидроксидов наблюдается образование аква комплексов типа:  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ . Аква комплексы для Ga и In (III) бесцветны, но комплексы Tl (III) окрашены в слабожелтый цвет. Гидроксиды индия и галлия образуют гидроксокомплексы:



Подобно алюминию известны индаты  $\text{KInO}_2$  и галаты  $\text{KGaO}_2$ . Соединения таллия (I) обладают основными свойствами.  $\text{Tl}_2\text{O}$  (тем.пл. 300 °C) черного цвета, в воде хорошо растворяется. TlOH сильное основание, при нагревании до 100°C обезвоживается.

**Соединения с галогенами.** Соединения с галогенами Ga, In и Tl легко летучие вещества (особенно хлориды), в парах содержится по две молекулы, и они имеют низкую температуру плавления.

$\text{InCl}_3$  – вещество бледно- серого цвета. Фториды галлия, индия и таллия тугоплавкие вещества и в воде легко растворяются. Хлорид галлия получают:



Соединения галлия, индия и таллия ядовиты.

**Значение элементов 13 группы в медицине.** В организме человека содержание бора сравнительно мало (10<sup>-5</sup>%). В основном бор содержится в

легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,30 мг), в селезенке и в мозге (0,22 мг), в почках и сердце (0,21 мг). Роль бора в организме до конца не изучена. Избыток бора в организме не желателен. Избыток бора уменьшает активность адреналина, в то же время активность амилазы и протеазы также уменьшается.

Установлено, что введение избытка бора животным влияет на обмен углеводов и белков, а также появлению болезней тонкой кишки.

Алюминий собирается в сыворотке крови, в легких, селезенке, костях, почках, ногтях и волосах. Суточная доза алюминия составляет 47 мг. Он влияет на связывающие клетки, костные ткани и обмен фосфора.

До настоящего времени биологическая роль галлия и индия не изучена. Таллий относится к сильно ядовитым веществам. Ион  $Tl^+$  подобно  $Ag^+$  легко реагирует с серосодержащими лигандами.

В костях живых организмов и в зубной эмали установлено наличие бора. Велика роль бора в растениях. Недостаток бора приводит к поражению семян растений.

Алюминий как микроэлемент находится в организме животных и человека. Общее количество алюминия в организме человека около 60 мг, биологическая роль которого мало изучена.

Алюминиевая фольга имеет большое практическое значение в пищевой и в фармацевтической промышленности как упаковочный материал.

В медицине соединения алюминия широко применяются. Например жидкость Бурова - 8 % раствор гидроксиацетата алюминия  $AlOH(CH_3COO)_2$  и калий-алюминиевые квасцы -  $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$ .

Сульфат алюминия  $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$  применяется для очистки воды.

Эта соль подвергается гидролизу и образует основные соли и адсорбирует частицы из воды. Оксид алюминия и белая глина используются в качестве адсорбентов.

## **ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ.**

### **МЕТОД «ДОМИНО».**

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одной написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Общая характеристика элементов 13 группы	Из-за того, что бор легко взаимодействует с нейтронами, он мало встречается в природе. Исходя из этого свойства бор используется как ингибитор при ядерной технике.
Природные соединения бора	B, Al, Ga, In и Tl находятся в этой подгруппе. В последнем подуровне имеют по три электрона $ns^2$ и $np^1$ . Проявляют степени окисления 0; +3. Только Tl проявляет степень окисления равной +1. Бор типич неметалл. Сверху вниз увеличивается металлические свойства.
Физические свойства бора	Встречаются более 87 минераллов. К ним относятся: $H_3BO_3$ – борная или ортаборная кислота; $Na_2B_4O_7 \cdot 10N_2O$ -бура; $CaHBSiO_5$ – датолит; $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$ – боразит ....
Свойства аморфного бора	Бор типич неметалл. Он имеет 2 изотопа $^{11}_5B$ (81,55%), $^{10}_5B$ (18,45%). Имеет $2^{yx}$ аллотропических видоизменений.
Свойства кристаллического бора	Без запаха, имеет высокую температуру кипения и плавления. Бурого цвета. Не пропускает теплоту и электричества.
Получения бора	Черного цвета, строение кристаллической решетки, полу проводник. $t_{\text{плав}}=2300^0C$ , $t_{\text{кип.}}= 2550^0C$ .
Применение элементов 13 - А подгруппы в промышленности.	1. $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$ 2. $KBF_4 + 3Na = 3NaF + KF + B$ . 3. $2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr$ . 4. Электролизом раствора $BF_3$ 5. $B_2H_6 \rightarrow 2B + 3H_2$ получ. кристаллического бора.
Гидрид бора. Получение и свойства.	Бориды бора с цирконием, хромом, титаном, ниобием, танталом применяются в реактивных двигателях и при изготовлении газовых турбин. Алюминиевая фольга прим. в кулинарии и фармацевтике, сплавы (дюралюмины, силумины) в самолетостроении. Сам Al применяется в алюминотермии при получении чистых металлов.
Ангидрид бора. Получение и свойства.	Ядовитый с резким неприятным запахом, в воздухе самовоспламеняется. $3BCl_3 + 6H_2 = B_2H_6 \uparrow + 6HCl$ . $2BCl_3 + 6NaNH_2 = B_2H_6 \uparrow + 6NaCl$ . $6MgB_2 + 12HCl = H_2 + B_4H_{10} \uparrow + 6MgCl_2 + 8B$ . $B_2H_6 + H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$ .

	$\text{Na}[\text{BH}_4] + 4\text{BF}_3 = 2\text{B}_2\text{H}_6\uparrow + \text{Na}[\text{BF}_4]$
Кислоты бора. Их свойства.	1) $2\text{B} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ . 2) $2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ Теплоустойчивый $T_{\text{п}}=450^\circ\text{C}$ . $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$ .
Органические соединения бора.	$\text{H}_3\text{BO}_3$ – ортоборная, слабая кислота. Белый кристаллический, воде плохо растворяется. $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3$
Значение в медицине элементов 13 - подгруппы	В-О-В; В-N-В; В-S-В; В-R-В- имеет соединения с такой связью. $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$ – боразан $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$ – боразен; $\text{HB}=\text{NH}$ - боразин.
Природные соединения алюминия	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ – антисептик. Нехватка бора в почве вредит семенам растений. $\text{Al}(\text{OH})_3$ применяется в приготовлении мазей. Алюмогель, Алюмак применяются в желудочно кишечных заболеваниях. $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ – Жидкость Бурова.
Физические и химические свойства алюминия	Корунд, сапфир, рубин, - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , криолит- $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , каолин - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , боксит- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , нефелин - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; алунит - $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
Получения алюминия	Серебристо- белый, легкий, $t_{\text{п}}=660^\circ\text{C}$ , легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы и порошкообразное состояние. Имеет высокую электро и теплопроводность. $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ ; $2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\uparrow + 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ . $\text{Al}$ вступает в реакцию с галогенами, S, C и $\text{N}_2$ .
Амфотерность Al, его оксида и гидроксида.	Был получен Вёллером в 1887 году реакцией: $\text{AlCl}_3 + 3\text{K} \rightarrow 3\text{KCl} + \text{Al}$ . В технике получают электролизом 8% раствора $\text{Al}_2\text{O}_3$ в 92% $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .
Физические и химические свойства элементов группы галлия	$2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ , $2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$ . $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ .
Природные соединения	Металлы серебристо- белые, с низким темп.

элементов группы галлия. Получения.	плавления, с верху вниз увеличиваются металлические свойства. Ga и In имеют оксидную пленку. Tl легко окисляется. У Ga и In степень окисления равно +3, а Tl +1. Взаимодействуют с галогенами. Ga растворяется в щелочах. In и Tl устойчивы к щелочам.
Причина малого количества бора в природе.	Элементы группы галлия встречаются с минералами Al, Pb, Zn. Для получения их переводят в оксиды или хлориды потом восстанавливают металлами, или электролизом их растворов.

## ОПЫТЫ

Необходимое оборудование: Фарфоровые чашки, тигеля, пробирки

Реактивы: конц.  $H_2SO_4$  ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>),  $H_3BO_3$ , этиловый спирт,  $Na_2B_4O_7$ , конц.  $HCl$  ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>).  $HNO_3$  ( $\rho=1,4$  г/см<sup>3</sup>). Гранулы алюминия.  $NH_4Cl$ , красный и синий лакмус.

Растворы: горячий раствор  $Na_2B_4O_7$ ;  $AgNO_3$  (0.05 н). 2 н  $CuSO_4$ ; 2 н  $HCl$ ; 2 н  $H_2SO_4$ ; 2 н  $HNO_3$ ; 2 н  $NaOH$ ; 0.5 н  $Al_2(SO_4)_3$ ; 2 н  $CH_3COONa$ ; 2 н  $Na_2CO_3$ , раствор фенолфталеина.

### Опыт-1. Взаимодействие алюминия с кислотами

а) возьмите две пробирки, в каждую положите небольшой кусок алюминия. В первую пробирку добавить 8-10 капель 2 н раствора соляной кислоты, а во вторую столько же капель конц. раствора HCl ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ). Обратите внимание на пробирку, где происходит интенсивное выделение газа. Напишите уравнения реакции;

б) возьмите две пробирки и в каждую положите небольшой кусок алюминия. В первую пробирку добавить 8-10 капель 2 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , во вторую столько же капель конц. раствора серной кислоты ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ). Выделение газов сравнивайте с предыдущей реакцией алюминия с соляной кислотой. В пробирке с разбав. серной кислотой происходит образование водорода, а в пробирке с конц. серной кислотой наблюдается образование  $\text{SO}_2$ , а при нагревании S. Уравняйте реакции и подберите коэффициенты для уравнений.

с) в двух пробирках возьмите гранулы алюминия. В первую добавляйте 8-10 капель 2 н раствора  $\text{HNO}_3$ , во вторую столько же капель конц. раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ), наблюдайте за взаимодействием алюминия с разбав. и конц.  $\text{HNO}_3$ . Пробирки не сильно нагревайте. В результате в разбав.  $\text{HNO}_3$  идет восстановление  $\text{NO}_3^-$  до NO, а в конц.  $\text{HNO}_3$   $\text{NO}_3^-$  восстанавливается до  $\text{NO}_2$ . Учитывая это, уравняйте реакции и подберите коэффициенты для окислителя и восстановителя.

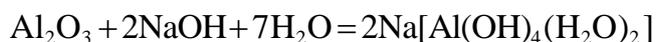
Примечание: холодная конц.  $\text{HNO}_3$  при взаимодействии с алюминием из-за оксидной пленки не взаимодействует, однако при нагревании через некоторое время интенсивно идет реакция.

### Опыт-2. Взаимодействие алюминия с щелочами

В пробирку налить 8-10 капель 2 н раствора едкого натра и сюда же положить небольшой кусочек алюминия. Наблюдайте за выделением водорода. Напишите уравнение реакции.

Примечание: в обычных условиях взаимодействие алюминия с водой почти не идет из-за наличия оксидной пленки.

Добавление небольшой порции щелочи к воде способствует растворению оксидной пленки и образуются растворимые комплексы алюминия:



Довести до конца окислительно-восстановительную реакцию и подобрать коэффициенты для окислителя и восстановителя.

### Опыт-3. Амфотерность гидроксида алюминия

В пробирку налейте 8-10 капель какой-нибудь соли алюминия и сюда же добавьте несколько капель едкого натра или калия до образования белого творожистого осадка. Пробирку осторожно встряхивайте. Осадок не должен растворяться. Напишите уравнение в молекулярной и ионной формах. Осадок поделите на две порции: в первую добавьте разбавленный раствор HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, во вторую добавьте раствор едкого натра до растворения осадка. Напишите соответствующие уравнения в молекулярной и ионной формах.

### Опыт-4. Гидролиз солей алюминия

а) Опытным путем проверьте среду раствора нитрата и сульфата алюминия с помощью синей и красной лакмусовой бумаги. На основе наблюдений напишите ступенчатый гидролиз солей в молекулярной и ионной формах;

б) в пробирку налейте 8-10 капель сульфата алюминия и сюда же столько раствора ацетата натрия. При смешивании растворов образуется ли осадок. При кипячении раствора наблюдается ли образование осадка.

Учитывая образование основной соли алюминия (Al(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO) напишите уравнение реакции;

д) В пробирку налейте 5-6 капель раствора сульфата алюминия и столько же раствора соды. Наблюдайте за выделением газа и образованием осадка. Напишите уравнения гидролиза. Объясните причину протекания полного гидролиза;

е) в пробирку налейте 4-5 капель раствора сульфата алюминия и сверху добавьте две капли 2 н гидроксида (не давайте полного растворения осадка). К образовавшемуся гексагидроксоалюминату натрия добавьте несколько капель воды и 1-2 кристаллов хлорида аммония. Нагревайте смесь до кипения. Наблюдайте за образованием осадка и газа (по запаху). Напишите уравнения реакции.

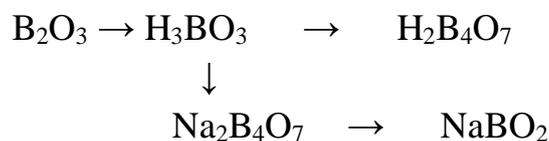
### Вопросы и задание

1. Напишите получение бора и алюминия

2. Завершите реакции. Укажите возможность осуществления этих реакций:



3. Напишите следующие превращения:



4. Найти массу осадка при взаимодействии раствора 0,5 м 100 мл  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и 1 м 100 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

5. Найти массу алюминия, если в реакции алюминия с соляной кислоты в н.у. выделяется 48,25 л (в н.у.) водорода.

6. Завершите следующие окислительно-восстановительные реакции и уравнивайте по методу полуреакций:



7. Напишите уравнения реакций гидролиза для следующих солей:



8. Завершите следующие реакции: Определите заряд и координационное число комплексообразователя. Объясните природу связи по методу валентных связей.



9. Приведите примеры к электронно-избыточным соединениям бора.

10. Приведите примеры к кислотам Льюиса среди производных бора.

### Тестовые задания

#### 1-задание

1. Как меняется потенциал ионизации в следующем ряду? В, Al, Ga, In

А) не изменяется, В) повышается, С) уменьшается,

Д) сначала уменьшается, а затем увеличивается, Е) сначала повышается, затем уменьшается.

2. Разбавленная азотная кислота при взаимодействии с алюминием до каких веществ восстанавливается?

А)  $\text{NH}_4^+$ , В)  $\text{H}_2\text{O}$ , С)  $\text{NO}$ , Д)  $\text{N}_2$ , Е)  $\text{NO}_2$

3. Каков рН 1 н раствора хлорида алюминия?

А)  $\text{pH} > 7$ ; В)  $\text{pH} = 7$ ; С)  $\text{pH} < 7$ ; Д)  $\text{pH} = 8$ ; Е)  $\text{pH} = 10$

4. Найти сумму коэффициентов следующей окислительно-восстановительной реакции:  $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3$  (конц.) =  $\text{H}_3\text{BO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

А) 24 В) 40 С) 50 Д) 60 Е) 64

5. Какие вещества образуются при гидролизе буры?

А)  $\text{NaHB}_4\text{O}_7$ , В)  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , С)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Д)  $\text{HBO}_2$ , Е)  $\text{B}_2\text{O}_3$

6. Каковы продукты гидролиза хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3$ )?

А) основание и кислота, В) основная соль и кислота,

С) основание и кислая соль, Д) основание и соль,

Е) не подвергается гидролизу.

7. В обычных условиях какие кислоты не взаимодействуют с алюминием?

А)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разб., В)  $\text{HNO}_3$  разб., С)  $\text{HNO}_3$  конц., Д)  $\text{HCl}$  конц., Е)  $\text{HCl}$  разб.

8. Какие взаимодействия приводят к образованию боранов?

А) при взаимодействии  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  с  $\text{HCl}$ ,

В) при восстановлении соединений бора с водородом,  
С) синтез из элементов, Д) при гидролизе солей, Е) при сжигании  $B_2O_3$ .

9. В обычных условиях алюминий реагирует с каким веществом?

А)  $HNO_3$  конц, В)  $H_2SO_4$  конц, С)  $NaOH$  раствор, Д)  $H_2O$ , Е)  $SiO_2$

10. Какая (ие) реакция (или реакции) выражает амфотерность алюминия и его соединений?

А)  $2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$ , В)  $Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$

С)  $Al(OH)_3 + LiOH \rightarrow Li\{Al(OH)_4\}$ , Д)  $2Al + Ni_2O_3 \rightarrow 2Ni + Al_2O_3$ .

Е) Ответы А, В, С.

## 2-задание

1. Какова пространственная конфигурация комплексной соли  $Na[B_4F_4]$ ?

А) квадрат, В) четырехугольная пирамида, С) тетраэдр, Д) октаэдр,

Е) треугольник

2. Какую реакцию можно использовать для получения  $Al(OH)_3$ ?

А)  $Al_2O_3 + H_2O =$ ; В)  $AlCl_3 + NaOH$  (недостаток) =

С)  $AlCl_3 + NaOH$  (в избытке) = Д)  $Al_2O_3 + NaOH$  (раствор) =

Е)  $Al_2(SO_4)_3 + Cu(OH)_2 =$

3. Найдите сумму коэффициентов окислительно-восстановительной реакции:

$Al + H_2O + KNO_3 + KOH = K[Al(OH)_4] + NH_3 \uparrow$

А) 52 В) 42 С) 32 Д) 36 Е) 45

4. Укажите вещества, которые образуются при взаимодействии раствора  $Al_2(SO_4)_3$  с избытком  $NH_4OH$ .

1)  $Al(OH)_3$  2)  $(NH_4)_2SO_4$  3)  $NH_4AlO_2$

4)  $H_2O$  5)  $(NH_4)_3AlO_3$  6)  $(NH_4)_3[Al(OH)_6]$

А) 1,2 В) 3,4,5 С) 4,5,6 Д) 2,3,4 Е) 2,6

5. Укажите продукты следующей реакции?  $B + HNO_3$  (конц.) =

А)  $NO + B_2O_3 + H_2O$ ; В)  $NO_2 + B_2O_3 + H_2O$ ; С)  $NO_2 + H_3BO_3$  ;

Д)  $NO_2 + HBO_2$ ; Е)  $NO + HBO_2$

6. Укажите продукты следующей реакции:  $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O =$

А)  $H_2B_4O_7 + Na_2SO_4$ ; В)  $HBO_2 + Na_2SO_4$  ; С)  $Na_2SO_4 + B_2O_3 + H_2O$  ;

Д)  $Na_2SO_4 + NaOH$  Е)  $Na_2SO_4 + NaBO_2 + H_3BO_3$

7. Укажите продукты реакции взаимодействия следующей реакции:

$H_3BO_3 + NaOH =$

А)  $Na_3BO_3 + H_2O$ ; В)  $Na_2B_4O_7 + H_2O$ ; С)  $NaBO_2 + H_2O$ ;

Д)  $Na_2HBO_3 + H_2O$ ; Е)  $NaH_2BO_3 + H_2O$

8. Как меняется в следующем ряду способность подвергаться гидролизу нижеследующих соединений?  $B_2S_3, Al_2S_3, Ga_2S_3, In_2S_3, Tl_2S_3$

А) увеличивается; В) уменьшается; С) не подвергаются гидролизу,

Д) не изменяется; Е) сначала увеличивается, а потом уменьшается.

9. Укажите продукты электролиза расплава  $\text{AlCl}_3$ .

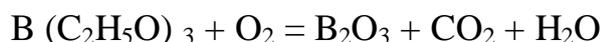
- А) алюминий и хлор; В) димер хлорида алюминия;  
С) алюминий и кислород; D) не подвергается электролизу;  
Е) только алюминий.

10. Укажите соединения алюминия, используемые в медицине.

- 1)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2)  $\text{AlCl}_3$ , 3)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 4)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  
5)  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  6)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  7)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3$   
А) 1,2,3 В) 3,5,6 С) 3,5,6,7 D) 1,3,5,7 E) 2,4,6

### 3-задание

1. Найдите сумму коэффициентов в следующей реакции.



- А) 18 В) 48 С) 38 D) 28 E) 58

2. Найдите продукты гидролиза  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?

- А) основание и кислота; В) основание и кислая соль,  
С) не подвергается гидролизу; D) основные соли и кислота;  
Е) основные и кислые соли.

3. Найдите сумму коэффициентов в следующей реакции.



- А) 52 В) 42 С) 32 D) 36 E) 45

4. Какие вещества образуются при взаимодействии раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  с избытком  $\text{NaOH}$ .

- 1)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3)  $\text{NaAlO}_2$   
4)  $\text{H}_2\text{O}$  5)  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  6)  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$   
А) 1,2 В) 3,4,5 С) 4,5,6 D) 2,3,4 E) 2,6

5. Укажите формулы метабората, тетрабората и бориды натрия.

- А)  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{B}$  В)  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{B}$ ;  
С)  $\text{Na}_3\text{B}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{BO}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$ ; D)  $\text{NaB}$ ,  $\text{Na}_2\text{HB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaBO}_2$ ;  
Е)  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{B}_4$

6. Какой металл имеет наибольшее распространение в земной коре?

- А) Fe В) Al С) Cu D) Pb E) Au

7. Если в составе иона  $\text{Э}^{3+}$  имеется 76 электронов и 118 нейтронов найдите атомную массу этого элемента.

- А) 194 В) 197 С) 191 D) 201 E) 188

8. При гидролизе каких карбидов металлов выделяется метан?

- 1) Na 2) K 3) Li 4) Be 5) Mg 6) Ca 7) B 8) Al  
А) 1,3,5 В) 2,3,4 С) 6,7,8 D) 4,8 E) 3,5

## ГЛАВА 2. ЭЛЕМЕНТЫ 14-Й ГРУППЫ. ГРУППА УГЛЕРОДА

### 2.1.1. Элементы 14 группы

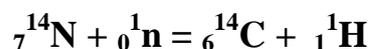
В 14 группе элементов относятся углерод, кремний, германий, олово и свинец. У этих элементов на внешнем энергетическом уровне по 4 электрона. Присущие им степени окисления  $-4$ ,  $+2$  и  $+4$ . С увеличением атомных радиусов увеличиваются восстановительные свойства. Окислительные свойства уменьшаются от свинца к углероду.

### 2.1.2. Углерод

**Природные соединения.** Углерод является самым распространенным химическим элементом, он входит в состав и органических и неорганических веществ. Соли углерода встречаются в виде карбонатов:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – пиреонит.  $\text{MgCO}_3$  – магнезит,  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  – доломит,  $\text{CaCO}_3$  – виперит и железный шпат –  $\text{FeCO}_3$ .  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$  – марганцевый и цинковый шпат. Также встречаются в составе воды в виде гидрокарбоната кальция и магния.

В органической химии углерод считается самым важным элементом, Его распространенность по объему в 10 раз больше, чем других химических элементов. Он входит в состав белков, витаминов, жиров, нефти, угля, природных ископаемых, антрацина коричневого угля, сланца и многих других. В организме человека массой 70 кг содержится 16 кг углерода, что соответствует 22,9 мас. %, а в древесине содержание углерода достигает 40 %. В природе встречается два устойчивых изотопа углерода:  ${}^6_{12}\text{C}$  (98,892%) и  ${}^6_{13}\text{C}$  (1,108%). Углерод имеет от 10 до 16 радиоактивных изотопов с разной атомной массой. В атмосфере под воздействием нейтронов углерод образует радиоактивный изотоп  ${}^6_{14}\text{C}$ :



**Физические свойства.** Углерод встречается в природе в виде трех аллотропических изменений графит, алмаз, карбин. Известны так же аллотропические формы карбина, которые получены синтетическим путем из поликумулена.

**Алмаз.** Твердое, бесцветное кристаллическое вещество. Благодаря  $sp^3$  гибридизации, каждый атом углерода соединен с другими четырьмя атомами углерода с помощью сигма связи. Атомы образуют кубическое кристаллическую структуру (рис.2.1). Длина между атомами углерода равна

0,154 нм. Твердость алмаза объясняется тем, что атомы углерода образуют двухэлектронные соединения. Плотность алмаза - 3,5 г/см<sup>3</sup>. Масса алмаза и других ценных металлов определяется каратом. (1 карат - 0,2 г). Самый большой алмаз «Кулином» найден в Южной Африке. Его масса составляет 3020 карат или 604 г. Алмазы бывают цветными, черными и бесцветными. Алмаз настолько прочен, что его используют даже для бурения твердых пород и металлов.

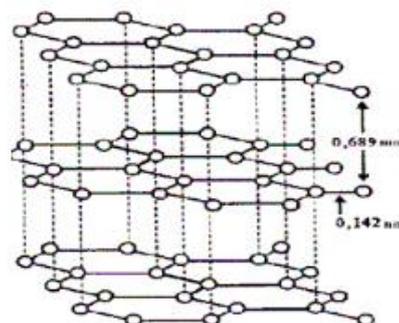
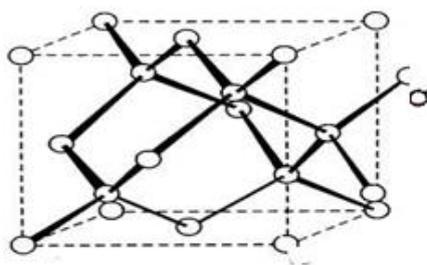


Рис. 2.1. Кристаллическая решетка алмаза.

Рис.2.2. Кристаллическая решетка графита.

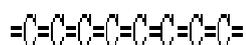
**Графит.** Твердое, черно-коричневое вещество. Имеет гексагональное строение и слоистую структуру (рис.2.2). В графите атомы углерода имеют  $sp^2$  гибридизацию. Каждый атом углерода образует 3 ковалентные связи. Из четырех электронов, два электрона в свободном виде. Длина между атомами углерода составляет 0,142 нм, а слои в графите расположены далеко друг от друга 0,689 нм. Плотность графита 2,1-2,5 г/см<sup>3</sup>.

При давлении в 100000 атм и температуре 3000 – 3500°С получают искусственный алмаз. А при 1750°С получение алмаза протекает еще быстрее.

**Карбин.** Является третьим модификационным изменением углерода. Карбин имеет строение плоского полимера. В молекуле карбина атомы углерода соединены между собой третичными и единичными связями поочередно. Карбин является полупроводником, при воздействии на него света его свойства проводимости тока усиливаются:



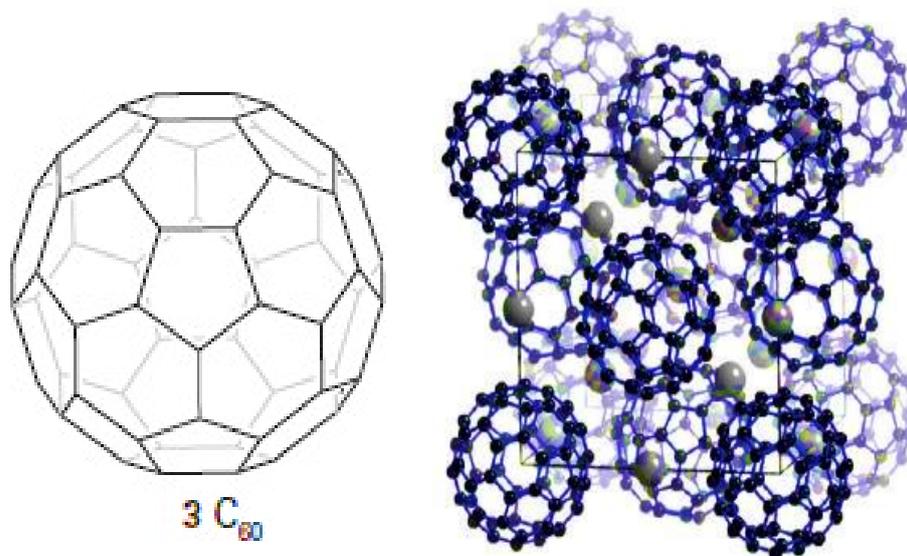
Еще одной модификационной формой углерода является поликумулен.:



В дальнейшем установлено, что в природе существует карбин. Методом нанотехнологии получен линейный полимер углерода- графен. Графен тоньше волоса человека в 150000 раз. Довольно широко значение графена.

В 1996 г. за открытие фуллеренов Х.Крото и Р.Керл (США) получили Нобелевскую премию по химии. Фуллерены представляют собой новые модификации углерода, которые обнаружены в продуктах конденсации паров графита. Молекула фуллерена  $C_{60}$  (бакминстерфуллерена) имеет сферическую форму (рис.2.3.). Она построена из слоев углерода. Атомы углерода соединены между собой пяти и шестичленными циклами, содержат атомы углерода как  $sp^3$ , так и в  $sp^2$  гибридном состоянии. Известны фуллерены: с большим ( $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ) и с меньшим ( $C_{36}$ ) числом атомов углерода в молекуле. Фуллерены растворимы в углеводородах и галогеноуглеводородах. Из фуллеренов изготавливают углеродные нанотрубки.

Фуллерены<sup>8</sup> образуют соли фулленидов с общей с галогенами продукты присоединения с формулой  $C_{60}^{n-}$  ( $n=$  от 1 до 12). Из щелочных фулленидов можно привести пример  $K_3C_{60}$  (рис.2.4). Структура фулленида калия - это кубическая, объемно-центрированная кристаллическая решетка. Ион калия занимает одну октаэдрическую пустоту, тогда как  $C_{60}^{3-}$  занимает две тетраэдрические пустоты. Соединение в обычной температуре обладает металлической проводимостью, а при 18К сверхпроводимостью.

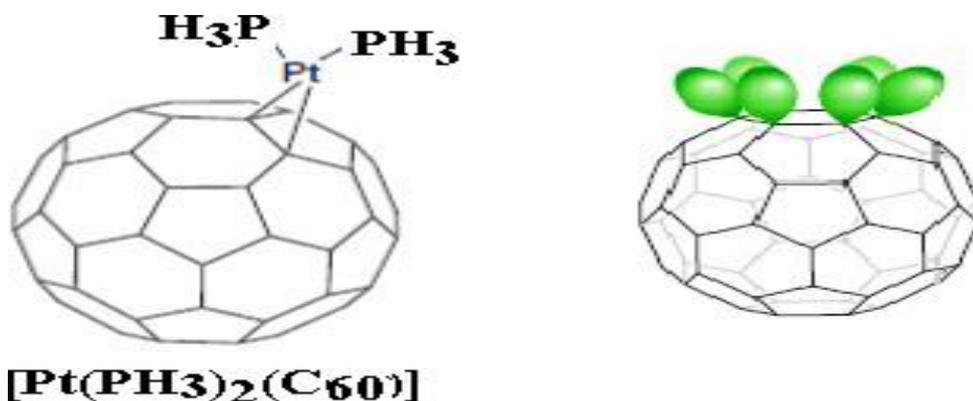


**Рис.2.3. Структура фуллерена. Рис.2.4. Структура фулленида калия. Объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка.**

Сверхпроводимостью обладают такие же соли  $Rb_2CsC_{60}$  (при 33 К), а также  $Cs_3C_{60}$  (при 40 К). Фуллерены растворимы в углеводородах и галогеноуглеводородах. Фуллерены, взаимодействуя с галогенами, образуют продукты присоединения:  $C_{60}F_{18}$ ,  $C_{60}F_{20}$ ,  $C_{60}F_{46}$ ,  $C_{60}F_{48}$ , встречаются даже соединения типа  $C_{60}F_{60}$ .

<sup>8</sup> Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 356.

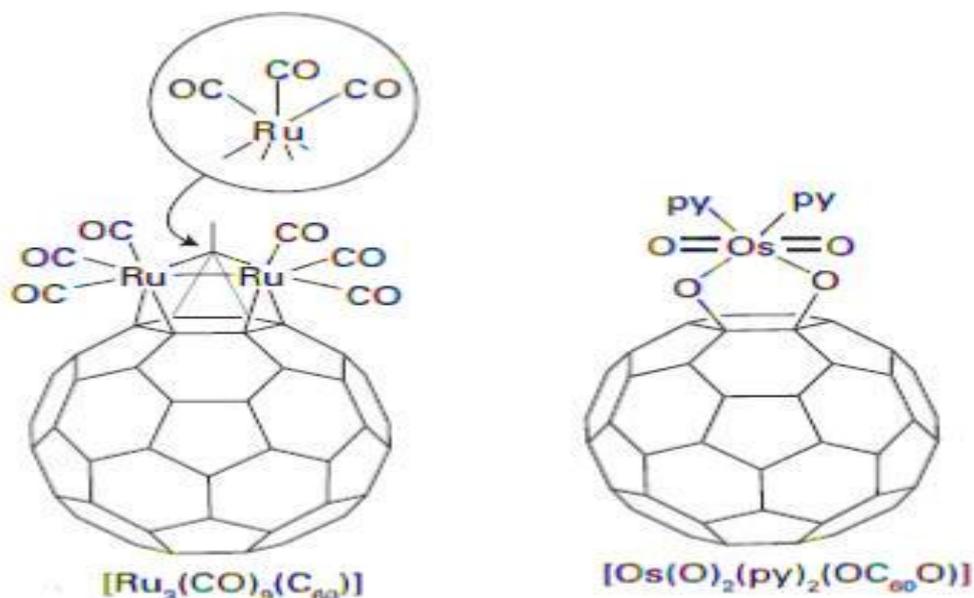
Получены комплексы фуллиренов с платиной, содержащих фосфины (рис.2.5). Атом платины охватывает пару атомов углерода в фуллирене. Фактически в координации участвуют двойные связи фуллирена (рис.2.6).



**Рис.2.5. Комплексы фуллиренов с фосфинами платины.**

**Рис.2.6. Активные двойные связи фуллиренов.**

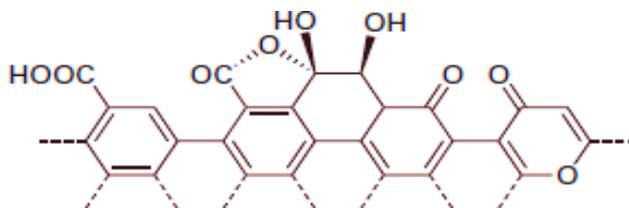
В этом аспекте очень интересные комплексы образуются при взаимодействии фурилленов и [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>]. При этом бензольное кольцо фуриллена полностью охватывает кластер трирутения (рис.2.7). В этом случае образуется треугольник из трех атомов рутения. Получены мостиковые соединения OsO<sub>4</sub> в пиридине [Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(C<sub>60</sub>)]. При этом в составе комплекса удерживается две молекулы растворителя-пиридина (рис.2.8). Комплекс имеет формулу [Os(O)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>(OC<sub>60</sub>O)].



**Рис.2.7. Комплекс биядерного комплекса карбониллов рутения и фуллирена.**

**Рис.2.8. Комплекс OsO<sub>4</sub> в растворе пиридина с формулой [Os(O)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>(OC<sub>60</sub>O)].**

«Активированный уголь» получают при контролируемом пиролизе из скорлупы кокосовых орехов. Из-за малого размера, адсорбенты имеют большую поверхность. В составе адсорбентов имеются различные группы, в том числе карбоксильные и гидроксильные, которые придают углю поверхностную активность (рис.2.9).



**Рис.2.9. Структура поверхности «активированного угля».**

**Аморфный уголь** (углерод или сажа). Все виды аморфного угля получают искусственным путем.

**Сажа** – Сажа применяется в производстве красителей, тушей и др., для получения каучука.

**Древесный уголь. Химические свойства.** Все виды аллотропических изменений углерода в химическом отношении довольно инертны. Например, алмаз не вступает в реакцию со многими химическими реактивами. На него не действуют ни высокие температуры, ни сильные окислители: кислород, азотная кислота, царская водка.

**Графит.** Химически более активен. При действии сильных окислителей образует соединения углерода (II) или (IV):



При высоких температурах реагирует с водородом:  $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$

$\text{CH}_4$  образуется при помощи ковалентной связи и имеет тетраэдрическое строение молекулы.

При высоких температурах реагирует с углеродом ( $1000^\circ\text{S}$ ), кремнием ( $2000^\circ\text{S}$ ) и бором ( $2000^\circ\text{S}$ ):



$\text{SiC}$  и  $\text{B}_4\text{C}$ - имеют ковалентно полярную связь. Они очень твердые вещества, трудно переходящие в жидкость, в химическом отношении инертны.

**Карбиды.** Карбиды являются соединениями углерода с металлами. Обычно карбиды кристаллические вещества. Они имеют разнообразные природные соединения.

Ионные карбиды<sup>9</sup> элементов s-элементов 1 и 2 групп можно разделить на три: интеркалаты графита, например,  $\text{KC}_8$ , дикарбиды (или ацетилениды), которые содержат анион  $\text{C}^{2-}$ , и метанниды, формально имеющие ион  $\text{C}^{4-}$ .

<sup>9</sup> Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-563 с.

**Интеркалаты графита** образуют металлы s блока 1 группы. Их получают в результате окислительно-восстановительных процессов, в частности, при взаимодействии графита с парами щелочных металлов или их растворами в аммиаке. Например, при контакте графита с парами калия, при 300°С в запаянной трубке, образуется  $\text{KC}_8$ , в котором ионы щелочного металла расположены в строгом порядке между слоями графита (рис. 2.1). Можно получить целый ряд интеркалатов с разным отношением металл: углерод, в том числе  $\text{KC}_8$  и  $\text{KC}_{16}$ .

**Дикарбиды** образует широкий круг электроположительных металлов, в том числе металлы s блока 1 и 2 группы, а также лантаниды. В некоторых дикарбидах ион С имеет очень короткое расстояние С-С (например, 1,19 Å в  $\text{CaC}_2$ ), что согласуется с существованием тройной связи  $[\text{C}=\text{C}]^{2-}$ , изоэлектронной  $\text{C} \equiv \text{C}$  и  $\text{N} \equiv \text{N}$ . Некоторые дикарбиды имеют структуру, подобную структуре  $\text{NaCl}$ , в которой место сферического иона  $\text{Cl}^-$  занимает вытянутый ион  $[\text{C} \equiv \text{C}]^{2-}$ , что приводит к растяжению вдоль одной оси и в результате к тетрагональной симметрии. Длина связи С-С в дикарбидах лантанидов значительно.

Карбид кальция при гидролизе образует ацетилениды:



К таким соединениям можно отнести  $\text{Na}_2\text{C}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_3)_2$ .

Карбид алюминия ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) и бериллия ( $\text{Be}_2\text{C}$ ) считаются соединениями метана. При гидролизе карбида алюминия образуется  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{CH}_4$ :



$\text{Al}_4\text{C}_3$  (темп. плав. 2800°С),  $\text{Be}_2\text{C}$  (темп. пл. 2150 °С) метаниды.

Карбиды d – элементов:  $\text{MeC}$  ( $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{VC}$ ),  $\text{Me}_2\text{C}$  ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ),  $\text{Me}_3\text{C}$  ( $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Te}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ ).  $\text{TiC}_{0,6-1,0}$  или  $\text{VC}_{0,58-1,0}$ .

$\text{TiC} - 3140^\circ\text{S}$ ,  $\text{Zr}_2\text{C} - 3530^\circ\text{S}$ ,  $\text{HfC} - 3890^\circ\text{S}$ .

$\text{MeC}$  – прочные и тугоплавкие вещества, например:  $\text{TiC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ .

**Соединения углерода с галогенами.** При обычной температуре  $\text{CF}_4$  – газ,  $\text{CCl}_4$  – жидкость,  $\text{CBr}_4$  и  $\text{Cl}_4$  – твердые вещества. К йоду уменьшается устойчивость соединения. Графит с фтором реагирует только при нагревании. Фторид углерода – газообразное вещество (темп. плав. -184 °С). Для получения тетрахлор углерода  $\text{CCl}_4$  на дисульфид углерода  $\text{CS}_2$  действуют хлором:

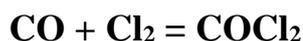


**Соединения углерода с кислородом.** Известны следующие соединения углерода с кислородом:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ (диокситриуглерод). Также встречается политрикарбодидоксид  $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$ . Диоксид триуглерода имеет структуру  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ . В плазме и методом магнитной изоляции получен  $\text{CO}_4$ .

**Оксид углерода(II).** Бесцветный газ, без запаха (темп. плав -  $205^\circ\text{C}$ , темп. кип. -  $191,5^\circ\text{C}$ ). Его также называют «ядовитым газом». В  $\text{CO}$  имеется тройная связь, по методу ковалентных связей за счет двух атомных электронов образуются две ковалентные связи.  $\text{CO} \text{ C} \equiv \text{O}$ . Под действием температуры и давления  $\text{CO}$  реагирует с гидроксидом натрия образуя формиаты:  $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCOONa}$

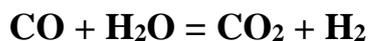
$\text{CO}$  – очень сильный восстановитель, хорошо окисляется при высоких температурах. На  $\text{CO}$  действует  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , оксиды металлов, пары воды и окислителей:  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

$\text{CO}$  под воздействием лучей превращается в ядовитое вещество фосген:



$\text{CO}$  восстанавливается оксидами металлов:  $\text{CO} + \text{NiO} = \text{CO}_2 + \text{Ni}$

При действии на  $\text{CO}$  парами воды образуется водород:



$\text{CO}$  вытесняет металлы из солей:

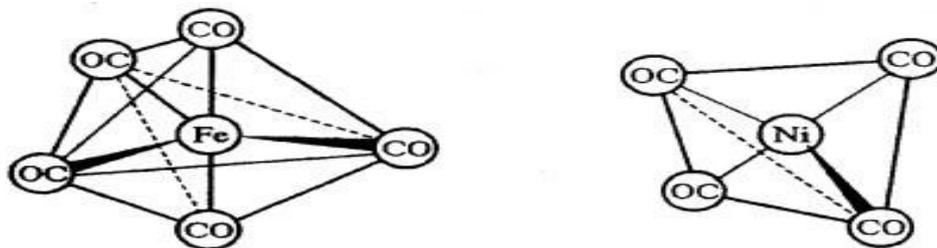


Реагирует со слабыми окислителями:  $3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Диспропорционирование:  $\text{CO} + \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$

$\text{CO}$  – в нейтральной среде может выступать в качестве лиганда. В результате образуются карбонилы металлов:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .



**Рис. 2.10.** Строение карбонилы никеля и железа.

$\text{CO}$  – реагирует с гемоглобином в крови и вызывает отравление.

В лаборатории оксид углерода получают путем действия на муравьиную кислоту концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



В промышленности CO получают из генераторного газа, водяного газа.

**Генераторный газ** получается путем неполного горения каменного угля.

**25% CO, 70% N<sub>2</sub>, 4% CO<sub>2</sub>** остальные CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Q= 3347 – 4602, кДж/м<sup>3</sup>

**Водяной газ** получают проведением паров воды через раскаленный уголь:



**Смешанный газ.**

Состав: **30 % CO, 15 % H<sub>2</sub>, 5 % CO<sub>2</sub>, 50 % N<sub>2</sub>. Q=5440 кДж/моль.**

В основном, из CO получают муравьиную кислоту, фосген, искусственный бензин.

**Оксид углерода (IV).** Его применяют для изготовления минеральной воды.



В природе получают из карбоната кальция: **CaCO<sub>3</sub> = CaO + CO<sub>2</sub>**

Карбонат ангидрида – газ в 1,5 раза тяжелее воздуха. Он накапливается в глубине шахт. Если охладить CO<sub>2</sub> получается лед. В 1 литре воды при 15°C растворяется 1 л CO<sub>2</sub>. Очень слабая кислота Льюиса. Растворяясь в воде образует угольную кислоту: **CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Если суспензия карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>) взаимодействует с CO<sub>2</sub>, то образуется гидрокарбонат кальция:



А если на CO<sub>2</sub> подействовать щелочью, то образуются гидрокарбонаты:



CO<sub>2</sub> – проявляет окислительные свойства:



**H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** – неустойчивая кислота, константа диссоциации равна K<sub>1</sub>=1,31\*10<sup>-4</sup>, K<sub>2</sub>=4,84\*10<sup>-11</sup> **H<sub>4</sub>CO<sub>4</sub>** соли этой кислоты неустойчивы.

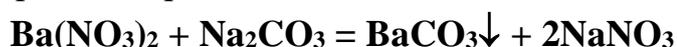
**Субоксид углерода.** Получают осторожной дегидратацией малоновой кислоты с оксидом фосфора(V):



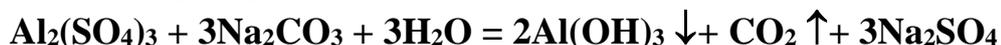
Оксид C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. бесцветный газ с отвратительным запахом, при хранении полимеризуется с образованием массы желтого или фиолетового цвета.

**Соли угольной кислоты (карбонаты).** Пищевая сода – **NaHCO<sub>3</sub>**, сода–**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, поташ – **K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** и мрамор, известняк, мел – **CaCO<sub>3</sub>**.

Нитраты кальция, стронция, бария и магния при взаимодействии содой образуют нерастворимые карбонаты:

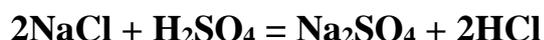


С другими катионами магния, висмута, железа и алюминия сода образует карбонаты или гидрокарбонаты:

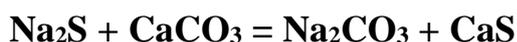
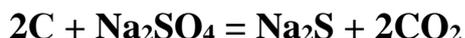


В настоящее время для получения соды существует множество способов: Леблана, Сольвея и электролитический способ.

**Способ Леблана.** Открыт в 1781 г французским ученым Лебланом. Для этого он на пищевую соль воздействовал конц. серной кислотой:



На сульфат натрия воздействовали углем нагревая в печах, а на продукт известняк:



Полученный HCl идет на производство соляной кислоты. CaS – на получение соединений серы. Недостатки: производство веществ обходится дорого и качество полученной соды не очень высокое.

**Способ Сольвея.** Основан на получении малорастворимых гидрокарбонатов. В реакции участвуют  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и пищевая соль.



или реакция:



При обжиге гидрокарбоната получают соду:



$\text{CO}_2$  получают из карбоната кальция.



CaO используется для регенерации аммиака.



Полученная методом Сольвея сода содержит 98,5% карбоната натрия, 0,75% хлорида натрия, 0,03% сульфата натрия. Именно этот метод используется для получения соды в Узбекистане.

**Электролитический способ.** Для этого раствор пищевой соли подвергают электролизу и полученный гидроксид натрия взаимодействует с  $\text{CO}_2$ .



Сода широко применяемое вещество. Его используют для получения стекла, мыла, при гидролизе жиров. Питательная сода  $\text{NaHCO}_3$ . В 100 г воды при комнатной температуре растворяется 7 г пищевой соды.

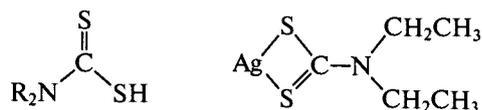
Получают карбамид из аммиака и углекислого газа:



Карбамид хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество (темп. плав.  $132,7^\circ\text{C}$ ). Карбамид используется для получения полимеров и фармацевтических препаратов (верональ, люминаль).

Тиомочевина  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$  — серный аналог мочевины — в водном растворе медленно гидролизуеться с образованием аммиака, углекислого газа и сероводорода. Тиомочевину используют для осаждения кристаллических сульфидов и некоторых металлов (например, свинца).

Дитиокарбаминoвые кислоты  $^{10}(\text{S}=\text{C}(\text{SH})(\text{R}_2\text{N}))$  известны главным образом благодаря их солям — дитиокарбаматам. Диалкилдитиокарбаматы щелочных металлов получают взаимодействием сероуглерода  $\text{CS}_2$  с аминами в присутствии щелочи:



Соли переходных металлов (например, диэтилдитиокарбамат серебра) синтезируют по обменным реакциям. Диалкилдитиокарбаматы используют в качестве фунгицидов и противогрибковых препаратов, а также в аналитической химии — для обнаружения ионов различных металлов.

Кроме вышперечисленных, известны  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{CS}_3$ . Фосген токсический газ (рис.2.11).

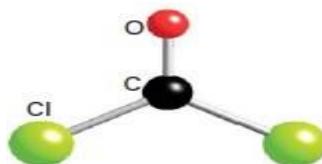


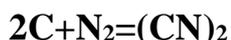
Рис.2.11. Строение фосгена.

### 2.1.3. Дициан и его соединения

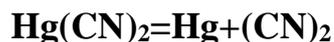
Дициан — бесцветный газ (Т плав.  $-34,4^\circ\text{C}$ ), с запахом горького миндаля, ядовит:



Под давлением и температуре  $-20,5^\circ\text{C}$  легко переходит в жидкость. Растворяется в воде, эфире и спирте. Получается путем взаимодействия углерода и азота при длительном действии высоких температур:



При  $350-450^\circ\text{S}$  происходит разложение цианида:



Дициан довольно устойчив к высоким температурам. В процессе гидролиза дициана образуются циановодородная кислота и цианат кислота:



<sup>10</sup> Неорганическая химия: В 3 т./ Под ред.Ю.Д.Третьякова, Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. Высш.учеб.заведений/ А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. -М.: Издательский центр «Академия»,2004. -128с.

Последней стадией гидролиза дициана является образование оксалата аммония:  $(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

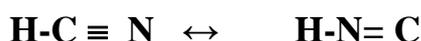
При действии на дициана с щелочами образуется цианиды и цианаты:



В химическом отношении он является восстановителем и окислителем:



**Цианистоводородная кислота.** Цианистоводородная кислота -  $\text{HCN}$  – легко движущаяся, бесцветная жидкость (темп. плав.  $-13,3^\circ\text{S}$ ), с запахом горького миндаля, сильно ядовит. Имеет два таутомерных изомера:



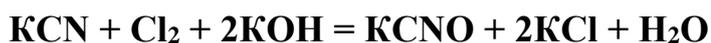
Слабый электролит. Растворяется в воде:



$\text{HCN}$  вступая в реакцию с водой образует формиат аммония:



$\text{HCN}$  и его соли являются восстановителями:



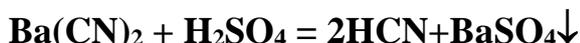
Из цианидов самым широко применяемым является цианид натрия. Для его получения на цианид кальция воздействуют углем и содой:



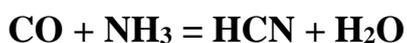
Для получения цианидов в лаборатории оксид бария реагируют с углем и азотом:



Цианид бария при взаимодействии с сильными кислотами образует цианистоводородную кислоту:



В промышленных условиях цианистоводородную кислоту получают действием газообразного аммиака на оксид углерода:



$\text{KCN}$  и  $\text{NaCN}$  растворимые соли, применяют для получения ацидокомплексов:  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**Цианат кислота.** Соли  $\text{HCNO}$  называются цианатами ( $K=1,2 \cdot 10^{-4}$ ).

Ей соответствуют два таутомерных изомера:

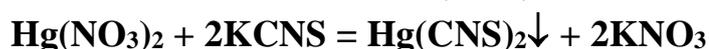
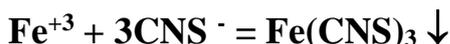


Соли этой кислоты цианат ртути  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  используются в качестве детонаторов. Ядовитые цианаты в сельском хозяйстве используют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений.

**Роданистоводородная кислота.** Кислота имеет формулу (**HCNS**) – **H-S-C≡N**, маслянистая жидкость, растворимая в воде, без цвета. (K=0,14). Темп. плав. - 5 °С), существующая только в растворах. Если на аммиак подействовать сульфидом углерода (IV), то образуется аммонийная соль роданистой кислоты:  $2\text{NH}_3 + \text{CS}_2 = \text{NH}_4\text{CNS} + \text{H}_2\text{S}$

Соли роданидов: **KCNS, NaCNS, NH<sub>4</sub>CNS.**

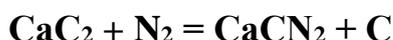
Для получения роданидов серу расплавляют в цианидах:  $\text{KCN} + \text{S} = \text{KCNS}$   
 В аналитической химии роданиды используют для определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (красный осадок):



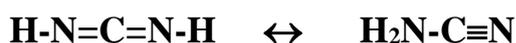
$\text{Hg}(\text{CNS})_2$  - называется «Змеем фараонова» При горении этого вещества действительно наблюдается образование «змея»:



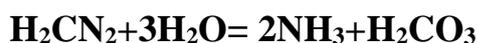
**Цианамид кислоты.** При действии на карбонат кальция азотом образуется цианамид:



Этой соли соответствует кислота -  $\text{H}_2\text{CN}_2$ . Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Эта кислота может иметь два таутомерных изомеров:



При действии кислоты на воду идет гидролиз и образуется:



**Применение углерода в медицине.** Соединения углерода с водородом, кислородом, азотом, фосфором и серой входят в состав биологических тканей.

Содержание углерода в живом организме составляет 16 кг (из 70 кг). В воздухе содержание углерода составляет до 0,03 %. Если достигает до 10%, то это смертельная доза для организма человека.

При заражении человека, повреждении дыхательных центров и в без сознания, используется смесь карбонат ангидрида с кислородом (карбоген) в качестве ингаляции.

Оксид углерода (II) – сильно ядовитое, газообразное вещество. При его вдыхании происходит связывание с гемоглобином крови и образуется карбоксигемоглобин. Поэтому наполненный оксидом углерода гемоглобин

теряет способность растворять кислород. Если в воздухе концентрация оксида углерода превышает 1 %, то он может привести к летальному исходу. Циановодородная кислота является очень сильным ядом. Даже 0,05 г приводит к смерти человека. Соли цианистой кислоты тоже ядовитые соединения. Действие их проявляется в том, что они соединяются с окислительными ферментами, в составе которых имеются ионы трехвалентного железа. Далее образуются комплексные соединения с некаталитической активностью, а это в свою очередь, приводит к заражению и атрофированию тканей. Цианиды в малых дозах встречаются в косточках фруктов. Например, в горьком миндале, сливе, вишне, персике.  $\text{NaHCO}_3$  входит в состав препарата «бикарбона», обладает спазмолитическим действием и способен нейтрализовать свободные кислоты в желудке.

## ОПЫТЫ

Необходимые реактивы и оборудование: пробирки, пробки, воронки, стеклянные изогнутые трубки, горелки, фарфоровая ступка со смесителем, штатив, стеклянные палочки, колбы с объемом 500 мл, стаканы 300 мл, вата, аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ .

Активированный уголь, фуксин индиго, фильтровальная бумага, синий и красный лакмус, сухие соли:  $\text{MgCO}_3$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 Растворы: сероводородной воды,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ),  
 $\text{HCl}$  ; (1:4);  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 0,1н  $\text{KHCO}_3$ ; 0,1н  $\cdot\text{FeCl}_3$ ; 0,1н  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  
 0,1н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCl}$ (1:1);  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  разбавленный  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{CaCl}_2$   $\text{Ca(NO}_3)_2$   
 $\text{Pb(NO}_3)_2$ ;  $\text{CuSO}_4$  и раствор мыла.

### Опыт-1. Адсорбция с углем

Возьмите три пробирки: в первую налейте 2 мл сероводородной воды, во вторую и третью налейте по 2 мл раствора фуксина и индиго. В каждую пробирку положите небольшую порцию активированного угля. Закройте пробирки резиновыми пробками и сильно встряхивайте. Наблюдайте за изменением запаха в первой пробирке, а во второй и третьей пробирке наблюдайте за изменением цвета.

### Опыт-2. Восстановление серной кислоты углем

Налейте в пробирку 5-7 капель конц. серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), и добавьте небольшую порцию угля. Установите пробирку вертикально в штатив и осторожно нагревайте. Наблюдайте за выделением газа (можно узнать по запаху). Напишите и уравняйте реакции.

### Опыт-3. Получение и изучение свойств оксида углерода (IV)

а) получение углекислого газа путем взаимодействия кислот с карбонатами. Соберите прибор как показано на рис.2.12. Положите куски мрамора или мела в колбу и сюда же разбавленный раствор соляной кислоты (1:4) и плотно закрывайте резиновой пробкой (можно пользоваться аппаратом Киппа). Стеклянную трубку опускайте до конца пробирки. Заполнение пробирки газом можно узнать путем гашения горячей спичечной палочки. Напишите уравнения реакции.

В пробирку, указанной на рис. 2.12 добавьте до 1/4 части воды, и налейте 3-4 капли раствора синего лакмуса и через раствор пропускайте углекислый газ. Наблюдайте за изменением цвета лакмуса. Раствор нагрейте до кипения. Объясните изменение окраски лакмуса.

б) перевод углекислого газа из одной посуды в другую

Возьмите сухую колбу на 500 мл. Наполняйте колбу из аппарата Киппа углекислым газом. В стакан емкостью 200-300 мл положите вату, смоченную спиртом. Вату сжигайте спичкой и затем, в стакан наливайте углекислый газ с помощью колбы (как воду). Пламя сразу гасится. Через некоторое время вату опять сжигайте. Опять тушите с помощью углекислого газа;

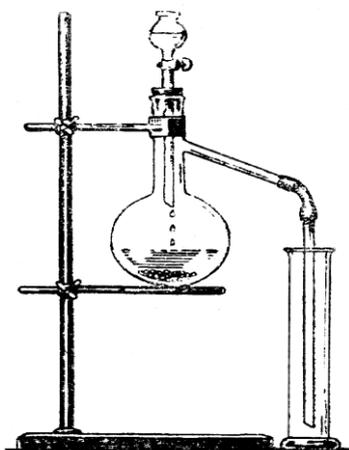


Рис.2.12. Установка для получения оксида углерода (IV).

с) образование солей угольной кислоты. 1/4 часть пробирки заполняйте гидроксидом кальция или бария, добавляя воду растворяйте. Потом продуйте через стеклянную трубку в раствор. Наблюдайте за изменением осадка. Пропускайте через раствор оксид углерода (IV) с помощью аппарата Киппа. Наблюдая за изменением осадка, напишите уравнение реакции. Давая осадку расслоиться, разделите раствор на две порции. Первую прокипятите, а во вторую добавьте 3-4 капли раствора  $\text{Ca(OH)}_2$ . Наблюдайте за выделением белого осадка. Напишите уравнение реакции.

#### **Опыт-4. Гидролиз некоторых карбонатов**

а) **гидролиз карбоната и гидрокарбоната калия.** Возьмите две пробирки, в первую налейте 4-5 капли карбоната, а в другую столько же гидрокарбоната калия. Проверьте рН среды в каждой пробирке с помощью красного или нейтрального лакмуса. рН Среды также можно проверить с помощью универсального индикатора. Определите в каком растворе идет гидролиз слабее, напишите уравнение гидролиза в молекулярной и ионной формах;

б) **влияние карбонатов на гидролиз карбонатных солей.** Возьмите две пробирки и в первую налейте 4-5 капель раствора  $\text{FeCl}_3$ , во вторую столько же раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и определите рН среды с помощью лакмусной бумаги или универсального индикатора. Напишите уравнения гидролиза в молекулярной или ионной формах.

В каждую пробирку налейте 5-6 капель раствора соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Наблюдайте за изменениями. Какой газ выделится? Какие осадки образовались в каждой пробирке? Почему идет гидролиз в каждой пробирке? Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионной формах.

#### **Опыт-5. Взаимодействие карбонатов с кислотами**

В отдельные пробирки положите немного солей  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  к ним добавляйте разбавленный раствор соляной кислоты. Наблюдайте за растворением солей и выделением газов. Докажите, что образовавшийся газ - это оксид углерода (IV). Напишите уравнения реакции.

#### **Опыт-6. Термическое разложение карбонатов.**

Соберите прибор как показано в рис. 2.12. В колбу положите немного карбоната гидроксимеди (II), а газоотводную трубку положите в пробирку с известковой водой. Осторожно нагревайте колбу с солью. Наблюдайте за изменением окраски соли карбоната гидроксимеди (II). Одновременно в пробирке с известковой водой наблюдается помутнение раствора. В конце реакции, в колбе остается черный осадок оксида меди (II). Напишите уравнения реакции.

Повторите опыты со следующими соединениями:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Напишите уравнения реакции и сделайте вывод о термической устойчивости указанных солей.

### Вопросы и задание

1. Напишите уравнение реакции получения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
2. Сколько литров углекислого газа (в н.у.) можно получить из 250 г 95 %  $\text{CaCO}_3$ ?
3. Укажите продукты реакций и уравняйте реакции.
  - a)  $\text{CO} + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2 +$
  - b)  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$
  - d)  $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
  - e)  $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
  - f)  $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - e)  $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow$
  - q)  $\text{HCOH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 +$
  - i)  $\text{NaHCO}_3 \rightarrow$
  - h)  $\text{Si} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + \text{NO} +$
  - e)  $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - m)  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - n)  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
4. Каковы сходство и разница в строении атома кремния и германия? Как это влияет на свойства элементов?
5. В сосудах находятся растворы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Докажите с помощью обменных реакций в каком сосуде находятся какие вещества.
6. Доведите до конца реакции образования силицида магния ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ), кремнана (силан), фторида кремния (IV) ( $\text{SiF}_4$ ), гексафторкремниевой кислоты.
  - a)  $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow$
  - b)  $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{HCl} \rightarrow$
  - d)  $\text{SiO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow$
  - e)  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{F}_2$
7. Напишите уравнения реакций, в каких проявляются окислительные и восстановительные свойства углерода.
8. Напишите уравнения реакций гидролиза солей  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в молекулярной и ионной формах. Укажите какая соль подвергается гидролизу сильнее.
9. Составьте уравнение равновесной реакции углекислого газа с водой. Как сдвигается равновесие при нагревании раствора и добавлении щелочи?

10. Укажите валентность и степень окисления следующих соединений углерода:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{CO}_2$ . Укажите природу химической связи, тип гибридизации центрального атома, валентные углы для этих соединений.

11. Объясните образование молекулы  $\text{CO}$  по методу молекулярных орбиталей и укажите порядок связи в молекуле.

12. Объясните причины выполнения роли оксида углерода (II), роли лиганда в комплексных соединениях. Каков тип гибридизации и геометрическая форма комплексов хрома, железа и никеля.

13. Напишите уравнения осуществления следующих переходов:



14. В 1300 г воды растворено 180 г соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Плотность раствора составляет  $1,16 \text{ г/см}^3$ . Найти массовую долю, молярной и нормальной концентрации раствора соды.

#### Лабораторная работа №4. Кремний. Соединения кремния, и их свойства.

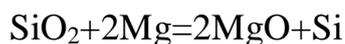
##### 2.2.1. Кремний. Соединения кремния и их свойства

**Распространение в природе.** Кремний является самым распространенным элементом в земной коре. Встречается в виде оксида кремния или кремневого ангидрида  $\text{SiO}_2$ . Кроме этого, так же известны  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$  – албаст,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  – ортоклаз,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  – нефелин,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – каолин,  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – асбест,  $\text{n SiO}_2$  – кварц и другие.

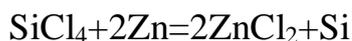
В природе встречаются три устойчивых изотопа:  $^{14}_{28}\text{Si}$  (92,27%),  $^{14}_{29}\text{Si}$  (4,68%) и  $^{14}_{30}\text{Si}$  (3,5%).

**Физические свойства.** Кремний встречается в виде двух аллотропных соединениях: кристаллическое и аморфное. Кристаллический кремний – кристаллы темно-серого цвета. Кристаллический кремний образует кристаллы октаэдрической формы (темп. плав.  $1423^\circ\text{C}$ ), хорошо проводит электрический ток.

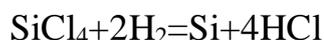
**Получение.** Если сплавлять песок с магнием, образуется бурый аморфный порошок кремния:



Если  $\text{SiCl}_4$  нагревать с цинком, то получим кремний:

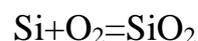
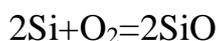


Для получения чистого кремния сначала на кремний действуют хлором и образуется  $\text{SiCl}_4$ , а затем восстанавливают его водородом:



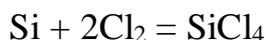
**Химические свойства.** В реакции с сильными окислителями, галогенами, O<sub>2</sub>, S кремний проявляет восстановительные свойства, но с металлами – окислительные.

При длительном воздействии на кремний кислородом при 600-700°C образуются оксиды SiO или SiO<sub>2</sub>:



При обычных условиях аморфный кремний реагирует с фтором и образуется тетрафторид кремния (IV):  $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$

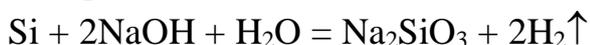
Полученный фторид кремния(IV) является бесцветным газом с резким запахом. Реакция между кремнием и хлором протекает при 400 °C и образуется хлорид кремния (IV) (бесцветная жидкость):



При очень высоких температурах (1000°C) кремний реагирует с азотом с образованием нитрида кремния:



Взаимодействие кремния с бором происходит только при высоких температурах, с образованием разнообразных соединений: SiB<sub>3</sub> и SiB<sub>6</sub>. При длительном взаимодействии кремния с углеродом (2000°C) образуется SiC (корборунд). SiC d=3,17 – по строению и твердости схож с алмазом. темп. плав. 1830°C. Кремний реагирует с разбавленными растворами щелочей и образует силикаты и водород:



Кремний растворяется только в плавиковой кислоте, в других кислотах не растворяется:



Так полученная H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] гексафторкремниевая кислота может существовать только в растворах.

**Силициды.** Соединения, образованные при взаимодействии кремния с металлами, очень сильно отличаются от карбидов. Химическая связь в силицидах меняется от ионно-ковалентной до металлической. Кремний при взаимодействии с металлами проявляет окислительные свойства:

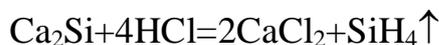


Так же получают и силициды Ca, Fe, Cu, Вi. Силициды устойчивы к действию кислот и высоких температур, поэтому они применяются для получения жаропрочных материалов. Имеются силициды переменного состава: Mo<sub>3</sub>Si, MoSi, MoSi<sub>2</sub>. Так же как карбиды d-элементов, они входят группу тугоплавких веществ: WSi<sub>2</sub> (темп. пл. 2165°C), MoSi<sub>2</sub> (2050°C), V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (2150°C), Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (2120°C).

При очень высокой температуре на кремний можно воздействовать парами воды:

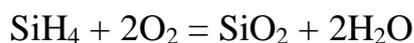


**Водородные соединения кремния.** Соединения кремния с водородом имеют состав  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Их называют силанами и по своему составу они схожи с углеводородами. Если на силициды подействовать сильными кислотами, то могут образоваться силаны:



$\text{SiH}_4$  – газообразное вещество, с неприятным своеобразным запахом, неустойчив к воздействию температур:  $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$

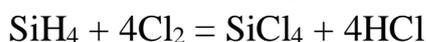
При горении силана образуется  $\text{SiO}_2$  и вода:



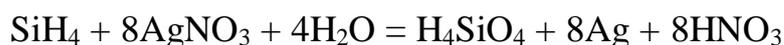
Эта реакция самовоспламеняется даже при  $-191^\circ\text{C}$ . Действие паров воды на



Силан при действии хлора окисляется со взрывом:



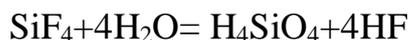
Если на силан подействовать окислителями, то он окисляется до ортокремниевой кислоты:



**Соединения кремния с галогенами.** При действии на  $\text{SiO}_2$  плавиковой кислотой  $\text{HF}$  можно получить  $\text{SiF}_4$  (газообразное вещество):



В водном растворе  $\text{SiF}_4$  легко подвергается гидролизу:



Из кремния можно получить комплексное соединение – гексафторсиликат кальция:



При действии на оксид кремния (IV) углем и хлором можно получить  $\text{SiCl}_4$ :



Хлорид кремния(IV) тоже легко гидролизуемая бесцветная жидкость темп. плав.  $57,6^\circ\text{C}$ :



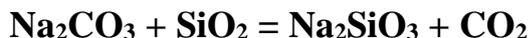
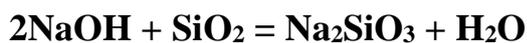
$\text{SiBr}_4$  (темп. плав.  $5,2^\circ\text{C}$ ) и  $\text{SiI}_4$  (темп. плав.  $120,5^\circ\text{C}$ ) – твердое вещество.

Соединения кремния с галогенами легко подвергаются гидролизу.

**Кислородные соединения кремния.** При взаимодействии  $\text{Si}$  с кислородом образуется два оксида  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}$  – тугоплавкое вещество каркасной структуры. Пары  $\text{SiO}$  образуются при нагревании кремнезема при  $1300^\circ\text{C}$  и конденсируется как черный порошок, на воздухе медленно окисляется до  $\text{SiO}_2$ . Твердый  $\text{SiO}$  обладает значительной химической устойчивостью, он практически нерастворим в кислотах, кроме  $\text{HF}$ :



$\text{SiO}_2$  (1710°C расплавляется) в природе встречается в виде кварца, кристаллоболита, кизельгура.  $\text{SiO}_2$  устойчив к действию кислот:



$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  называют растворимым стеклом.  $\text{SiO}_2$  применяют для получения цемента, стекла, фосфора и растворимого стекла. При обычном давлении и температуре существуют три кристаллические модификации диоксида кремния  $^{11}\text{SiO}_2$ : кварц, тридимит и кристобалит, устойчивые в определенной области температур. Для каждой модификации известны низкотемпературные и высокотемпературные формы. Они построены из тетраэдров (рис.2.12)  $\text{SiO}_4$ , соединенных с соседними тетраэдрами всеми четырьмя атомами кислорода в трехмерные решетки (именно такое соединение тетраэдров  $\text{SiO}_4$  дает общий состав  $\text{SiO}_2$ ) и каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум тетраэдрам. Показана структура кристаллоболита на (рис.2.13).

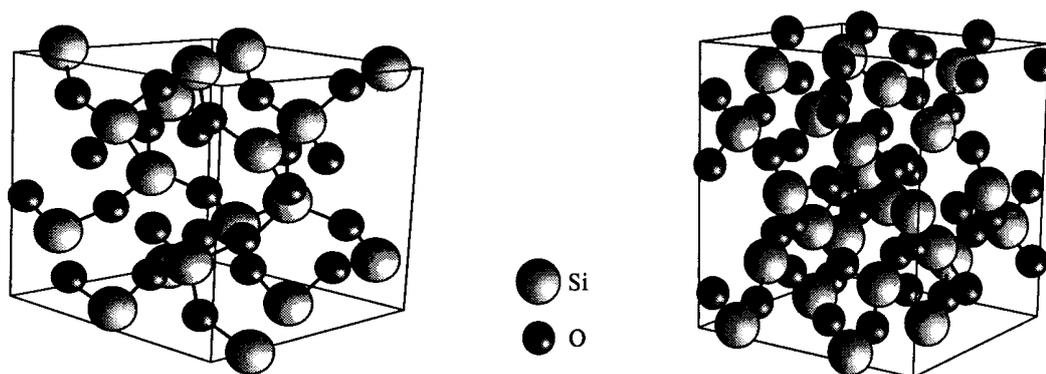
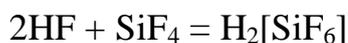
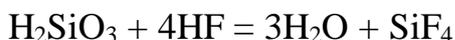


Рис.2.12. Структура  $\alpha$ -кварца; Рис.2.13. Структура кристаллоболита в виде кремний кислородных тетраэдров.

$\text{H}_2\text{SiO}_3$  – метакремниевая кислота. В природе встречаются соли метакремниевой кислоты.



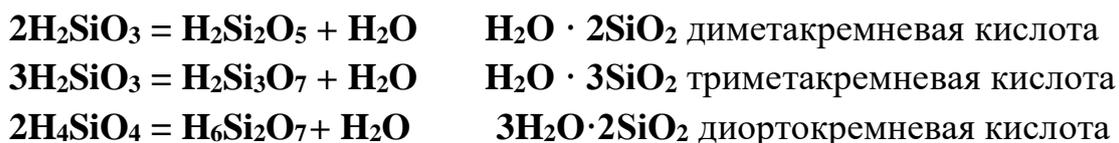
Кремневая кислота не вступает в окислительно-восстановительные реакции.



При нагревании в вакууме раствора кремневой кислоты получают сухую  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , это вещество называется силикагелем. Силикагель является хорошим адсорбентом. Его применяют для чистки масел и нефти.

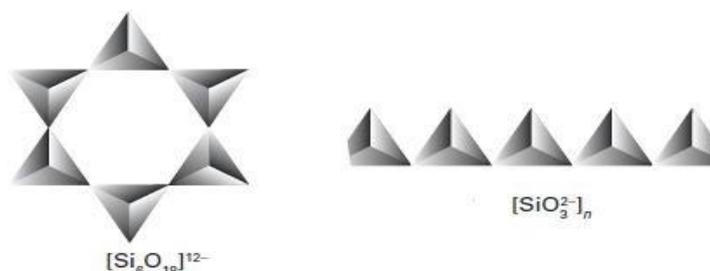
<sup>11</sup> Неорганическая химия: В 3 т./ Под ред.Ю.Д.Третьякова, Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. Высш.учеб.заведений/ А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. -М.: Издательский центр «Академия»,2004. -129с.

Кремневые кислоты и их соли:



Тетраэдрический блок  $\text{SiO}_4$  состоит из тетраэдра с атомом кремния в центре и атомов кислорода в вершинах. Одинарные тетраэдры связываются между собой через общие вершинные кислороды, образуя островные или бесконечно цепочечные структуры (ленточные, слоистые и каркасные).

Ортосиликат ион  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , дисиликат ион  $[\text{O}_3\text{SiOSiO}_3]^{6-}$  или поликремные цепочки  $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ . К циклическим структурам, содержащим метасиликатный ион, следует отнести природный минерал берилла  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , который содержит  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Например, сподумен имеет ленточную структуру  $[\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2]$ .

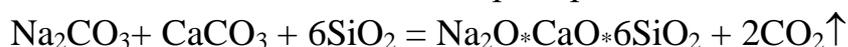


**Рис.2.14. Структура циклических и ленточных метасиликатов**

При растворении в воде, соли ортокремниевой кислоты имеют щелочную среду, это по причине их гидролитического распада и образования солей поликремниевой кислоты:



**Стекло.** Смесь оксида кремния (IV) и силикатов, которые образуют бесцветное, аморфное вещество, называется стеклом. Главным сырьем для получения стекла являются песок, сода и мрамор:

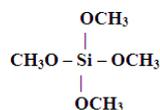


Обычное стекло не растворяется в воде. Но если его измельчить и смешать с водой, то при введении в раствор фенолфталеина – индикатор покажет среду щелочной. Это происходит из-за наличия в растворе силиката натрия.

Если при получении стекла вместо  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  использовать поташ, то получится тугоплавкое стекло.

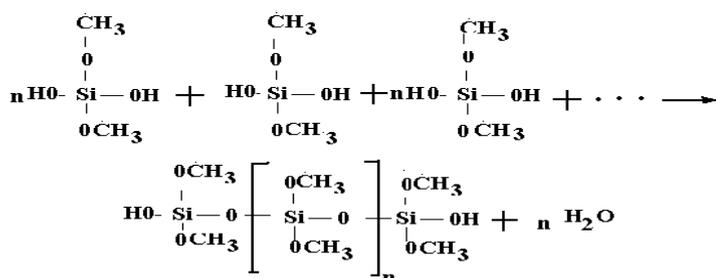
При смешении  $\text{SiO}_2$  с карбонатом калия и оксидом свинца (II), то получится хрусталь. Кварцевое стекло так же имеет широкое применение в природе, встречается в виде минерала кварца. При его нагревании образуется кварцевое стекло. Оно способно пропускать ультрафиолетовые лучи, которые обычные стекла не пропускают.

**Органические соединения кремния.** В 1936 году русский ученый К.А. Андрианов нашел путь синтеза органических соединений кремния. Для этого он синтезировал сложные эфиры ортокремневой кислоты и заменил в них гидроксильную группу на углеводородные радикалы:



Тетраметилэфир ортокремневой кислоты

Подвергая гидролизу такие соединения получены гидроксилсодержащие соединения:



Из-за многообразия соединений углерода существуют многочисленные виды растений и животных. Основу биологических клеток составляют соединения углерода с водородом, кислородом, азотом, фосфором и др. элементами. Жизненно важные биологически активные соединения образуются из-за наличия двойных связей в составе соединений углерода.

Из средней массы тела (70 кг) углерод составляет 16 кг. В составе воздуха содержится 0,03 % углекислого газа, если его содержание будет увеличиваться до 10%, то это окажется смертельной дозой для человека.

Карбоген – газ (CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) применяется при отравлении или нарушении системы дыхания, а также при потере сознания организма.

При пищевых отравлениях назначается активированный уголь.

Угарный газ очень сильно токсичное вещество, при вдыхании образует соединение с гемоглобином крови и образует карбоксигемоглобин. При этом гемоглобин теряет способность переносить кислород. Смертельной дозой для человека считается достижение СО в составе воздуха в количестве 1%.

Цианистая кислота (HCN)- сильнейший яд, для человека доза 0,05 g вызывает смерть. Соли цианистой кислоты более сильные яды. Цианистая кислота считается ядом для клеток. Она связывается ферментами клеток, поскольку в составе ферментов имеется железо(III), которое образует активный комплекс с цианидами. Это приводит к нарушению работы и отравлению клеток организма.

Соединения цианистой кислоты с сахаром встречаются в составе мякоти косточек некоторых плодовых деревьев. Например, горький миндаль, вишня, черешня, персик, и др.

Соединения кремния являются причиной роста клеток. Установлено, что при костных травмах, вокруг кости концентрация кремния увеличивается в 50 раз. Обмен кремния напрямую связан с обменом кальция.

Карбид кремния применяют (SiC) при изготовлении пломб и для обработки зубов.

## ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ.

### МЕТОД «ДОМИНО».

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Какие элементы входят в 14 группу и присущие им степени окисления	В 1996 г. За открытие фуллеренов Х.Крото и Р.Керл (США) получили Нобелевскую премию по химии.
Как меняется окисл.-восстановительные свойства эл-ов 14 группы.	углерод, кремний, германий, олово и свинец. -4, +2 и +4.
Природные соединения углерода.	С увеличением атомных радиусов увеличиваются восстановительные свойства. Окислительные свойства уменьшаются от свинца к углероду.
Какие устойчивые изотопы встречаются углерода и кремния	Входит в состав орг.и неорг. веществ. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – сода, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ – доломит, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – пиреонит. $\text{MgCO}_3$ – магнезит, $\text{CaCO}_3$ – виперит, $\text{FeCO}_3, \text{MnCO}_3, \text{ZnCO}_3$ – железный, марганцовый и цинковый шпат.
Природные соединения кремния.	$^{12}\text{C}$ (98,892%) и $^{13}\text{C}$ (1,108%), $^{28}\text{Si}$ (92,27%), $^{29}\text{Si}$ (4,68%) и $^{30}\text{Si}$ (3,5%).
Аллотропические изменения углерода и кремния	Встречается в виде оксида кремния $\text{SiO}_2$ , $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ –албаст, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ – ортоклаз, $\text{NaAlSiO}_4$ – нефелин, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолин, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –асбест, $n\text{SiO}_2$ - кварц.
Физические свойства кристаллического кремния	Графит, алмаз, карбин, поликумулен. кремния кристаллическое и аморфное.
Получение кремния:	Кристаллы темно-серого цвета, образует кристаллы октаэдрической формы ( $t_{\text{пл}}=1423^\circ\text{C}$ ), хорошо проводит электрический ток.

Химические свойства кремния		$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$ , $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} = 2\text{ZnCl}_2 + \text{Si}$ $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$
Химические свойства углерода		$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$ , при $600^\circ\text{C}$ $2\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ , $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ , при $400^\circ\text{C}$ $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ , при $1000^\circ\text{C}$ $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ , при $2000^\circ\text{C}$ $3\text{Si} + 4\text{B} = \text{SiB}_3$ , $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ , $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$
Метанниды и ацетилениды		$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ , $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , при $1000^\circ\text{C}$ $\text{CC} + 2\text{S} = \text{CS}_2$ , при $(2000^\circ\text{S})$ $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ ; $4\text{B} + \text{C} = \text{B}_4\text{C}$
Чем отличаются карбиды d – элементов		Это соединения углерода с металлами $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CH}_4\uparrow$ , $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$
Получение и свойства оксида углерода(II).		С прочностью и и тугоплавкостью.
Генераторный газ и водяной газ.		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}$ ; $\text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ Индеферентный оксид. Под давлением и $t^\circ\text{C}$ : $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCOONa}$ , (p –500 atm., 300 - 600°C) $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$ .
Смешанный газ.		25% CO, 70% N <sub>2</sub> , 4% CO <sub>2</sub> остальные CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> .; $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Получение и применение оксида углерода (IV).		30 % CO, 15 % H <sub>2</sub> , 5 % CO <sub>2</sub> , 50 % N <sub>2</sub>
Способы получения соды		$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , для изготовления минеральной воды. $\text{CaCO}_3 + 3\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
Общая формула и получения силанов		Способы Леблана, Сольвея и электролитический.
Свойства силанов		$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , $\text{Ca}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{CaCl}_2 + \text{SiH}_4\uparrow$
Растворимое стекло		Газообразное вещество, с неприятным своеобразным запахом, не устойчив к воздействию температуры: $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$
Кислоты кремния		$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ и $\text{K}_2\text{SiO}_3$
Получение стекла		$2\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -димета-кремниевая кислота $3\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ триметакремниевая кислота $2\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ диортокремниевая кислота

Какое стекло называется тугоплавким	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$
Получение хрустала	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$
Кем и когда был открыт органические соединения кремния.	При смешении $\text{SiO}_2$ с карбонатом калия и оксидом свинца (II)
За что и когда получили Нобелевскую премию Х.Крото и Р.Керл	В 1936 году русский академик К.А. Андрианов нашел путь синтеза органических соединений кремния.

### Лабораторная работа №3. Элементы 14-й группы. Соединения углерода, и их свойства.

#### ОПЫТЫ

Необходимые реактивы и оборудование: пробирки, пробки, воронки, стеклянные изогнутые трубки, горелки, фарфоровая ступка со смесителем, штатив, стеклянные палочки, колбы с объемом 500 мл, стаканы 300 мл, вата, аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ .

Активированный уголь, фуксин индиго, фильтровальная бумага, синий и красный лакмус, сухие соли:  $\text{MgCO}_3$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 Растворы: сероводородной воды,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ),  
 $\text{HCl}$ ; (1:4);  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 0,1н  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 0,1н  $\text{KHCO}_3$ ; 0,1н  $\text{FeCl}_3$ ; 0,1н  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  
 0,1н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCl}$  (1:1);  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  разбавленный  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{CuSO}_4$  и раствор мыла.

#### Опыт-1. Получение гидрогели кремниевой кислоты

В пробирку налейте 1 мл конц. раствора силиката натрия и добавьте 10-12 капель разбавленного раствора соляной кислоты (соотношение 1:1) и перемешивайте стеклянной палочкой. Наблюдайте за образованием геля кремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции.

#### Опыт-2. Получение геля кремниевой кислоты

К разбавленному раствору силиката натрия в количестве 1-2 мл добавьте 10-12 капель конц. соляной кислоты. Образуется коллоидный раствор кремниевой кислоты. Кипятите полученный раствор. Наблюдайте за образованием геля кремниевой кислоты.

#### Опыт-3. Получение кремниевой кислоты

В пробирку налейте 8-10 капель раствора силиката натрия и затем в пробирку пропустите углекислый газ через аппарат Киппа. Наблюдайте за образованием кремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции.  
 Обоснуйте силу кислот,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  на основе констант диссоциации электролитов.

#### Опыт-4. Гидролиз солей кремниевой кислоты

В пробирку налейте 4-5 капель силиката натрия и одну каплю фенолфталеина. Наблюдайте за изменением цвета индикатора. Напишите уравнение гидролиза  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в молекулярной и ионной формах.

#### Опыт-5. Гидролиз силиката натрия в присутствии хлорида аммония

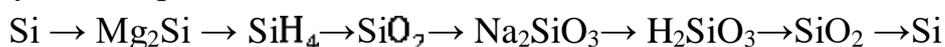
К раствору 5-6 капель силиката натрия добавьте столько же капель хлорида аммония и смесь перемешивайте с помощью стеклянной палочки. Наблюдайте за выделением кремниевой кислоты и аммиака. Как можно узнать о выделении аммиака? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

#### Опыт-6. Получение труднорастворимых силикатов

Возьмите четыре пробирки и в каждую пробирку отдельно положите: хлорид кальция, нитрат кобальта (II), нитрат свинца (II) и сульфат меди (II). В каждую пробирку добавляйте по 3-4 капли раствора силиката натрия. Обращайте внимание на цвет осадка и напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

#### Вопросы и задание

1. Напишите реакции, дающие возможность осуществления следующих процессов.



2. Напишите уравнения реакции следующих солей:

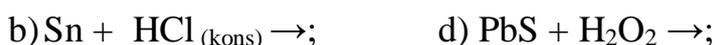
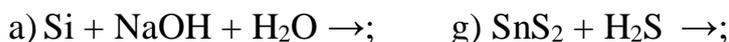


1. Какие соли в большей степени подвергаются гидролизу? Ответы обоснуйте.

a)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$

b)  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$

2. Доведите до конца и уравняйте следующие реакции.



3. В медицине, при повышении кислотности желудочного сока, применяют гидрокарбонат натрия. Рассчитайте pH 10 % раствора ( $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$ ) соли.

Ответ:  $\text{pH} = 8,35$

4. При воспалительных заболеваниях кожи применяют ацетат свинца -  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в качестве дубильных веществ. Вычислите массу ацетата свинца для приготовления 200 мл 0,5 % раствора ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).

5. Как изменяются в следующем ряду кислотно-основные свойства и восстановительная способность элементов 14 группы?



6. При отравлении соединениями свинца используют 10 % ный раствор сульфата натрия, а при отравлении цианидами- раствор тиосульфата натрия. Объясните их применение на основе химических реакций.

7. Объясните природу химической связи в молекуле оксида углерода (II) на основе метода валентных связей и методом молекулярных орбиталей.

8. Какой объем 2 н раствора соляной кислоты потребуется для получения  $5,6 \cdot 10^3$  мл оксида углерода (IV) (в н.у.) при взаимодействии карбоната кальция с избытком соляной кислоты?

### Обучающая задача и ее решение

Вычислите pH 200 мл раствора, приготовленного при растворении 5,72 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Учитывается 1 степень гидролиза.

Дано:  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 5,72$  г

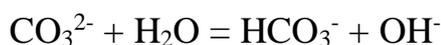
$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286$  г/моль

$V(\text{раствора}) = 200$  мл = 0,2 л

pH=?

**Решение:**

1. Напишем уравнение гидролиза.



2. Рассчитываем константу гидролиза.

$$K_g = K_w / K_{k\text{-та}}, K_w = 1 \cdot 10^{-14}; K_{k\text{-та}} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ (из таблицы);}$$

$$K_g = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4};$$

3. Рассчитаем молярную концентрацию карбоната натрия. Из 1 моля кристаллогидрата образуется 1 моль карбоната натрия, поэтому молярная концентрация равна:  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{5,72}{286 \cdot 0,2} = 0,1$  моль/л

4. Если концентрацию образованных  $\text{OH}^-$  моль/л ионов считать  $x$ , то, она равна  $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = x$ ;  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \cdot x$

5. Если учитывать  $x < 0,1$   $0,1 \cdot x = 0,1$

$$6. x^2 = 0,213 \cdot 10^{-4} = 21,3 \cdot 10^{-6} \quad x = (21,3 \cdot 10^{-6})^{0,5} = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-3}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{4,6 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\lg 2,2 \cdot 10^{-12} = 12 - 0,34 = 11,66 \quad \text{Ответ: pH} = 11,66$$



## 2-здание

1. Укажите число  $sp^2$  гибридных орбиталей для угольной кислоты. А) 1      В) 2      С) 3      D) 4      E) 6
2. Найдите валентность и степень окисления углерода в угарном газе. А) 2,+2      В) 3,+3      С) 4,+4      D) 2,+3      E) 3,+2
3. Укажите гибридизацию центрального атома оксида углерода (IV) и оксида кремния (IV). А)  $sp^2$  и  $sp$       В)  $sp$  и  $sp$       С)  $sp$  и  $sp^3$       D)  $sp^3$  и  $sp^3$       E)  $sp^2$  и  $sp^3$
4. Найдите массовую долю водорода, если в смеси угарного газа и водорода массовая доля угарного газа равна объемной доли водорода. А) 78,9      В) 21,1      С) 67,2      D) 32,8      E) 44,8
5. Найдите элемент, если для элемента 14 группы отношение молярных масс высшего хлорида и оксида равно 17:6. А) С      В) Si      С) Ge      D) Sn      E) Pb
6. Укажите элемент имеющий наиболее высокую температуру плавления. А) С      В) Si      С) Ge      D) Sn      E) Pb
7. Укажите элемент у которого валентность может быть равным 6. А) С      В) никакой      С) Ge, Sn      D) все      E) Si, Ge, Sn, Pb
8. Укажите сумму коэффициентов этой реакции.  
 $SiC + NaOH + O_2 = Na_2SiO_3 + 2H_2O + Na_2CO_3$   
А) 11      В) 21      С) 13      D) 14      E) 16
9. Укажите продукты реакции:  $CF_4 + HF \rightarrow$  А)  $CH_4 + F_2$       В)  $CF_2H_2 + F_2$       С)  $HCF_5$       D)  $H_2CF_6$   
E) не идет реакция
10. Укажите сумму коэффициентов реакции.  
 $C + H_2SO_4 (\text{конц.}) + K_2Cr_2O_7 (\text{конц.}) = CO_2 \uparrow + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$   
А) 18      В) 28      С) 36      D) 14      E) 16

## 3-здание

1. В каких соединениях углерод имеет атомные орбитали  $sp^3$  гибридизацию?  
1)  $CH_4$ , 2)  $C_2H_2$ , 3)  $C_6H_6$ , 4)  $CF_4$ , 5)  $CCl_4$ , 6)  $C_2H_4$   
А) 1,2,3      В) 4,5,6      С) 1,4,5      D) 3,4,6      E) 1,2,5
2. Укажите продукты реакции:  $SiF_4 + HF \rightarrow$   
А)  $SiH_4 + F_2$       В)  $SiF_2H_2 + F_2$       С)  $HSiF_5$   
D)  $H_2SiF_6$       E) не идет реакция
3. Отмечайте элемент, который имеет наибольшее распространение в земной коре?  
А) С      В) Si      С) Ge      D) Sn      E) Pb
4. Найдите элемент у которого наивысшая валентность равна четырем.  
А) С      В) C, Si      С) Ge, Sn      D) все элементы      E) Si, Ge, Sn, Pb

5. Укажите соли которые не подвергаются гидролизу.  
 А)  $K_2CO_3$     В)  $K_2SiO_3$     С)  $KCN$     D)  $K_2CN_2$     E)  $KSCN$
6. Укажите продукты гидролиза  $CCl_4$ .  
 А)  $CO_2+HCl$     В)  $H_2CO_3+HCl$     С)  $COCl_2+HCl$   
 D)  $CHCl_3+HClO$     E) не подвергается гидролизу
7. Укажите продукты гидролиза  $SiCl_4$ .  
 А)  $SiO_2+HCl$     В)  $H_2SiO_3+HCl$     С)  $SiOCl_2+HCl$   
 D)  $SiHCl_3+HClO$  E) не подвергается гидролизу
8. Вычислить pH раствора, если в 200 мл растворено 1,3 г  $KCN$  .  
 А) 10    В) 11    С) 12    D) 9    E) 8
9. Укажите наиболее устойчивое соединение при степени окисления равное +4 .    А) C    В) Si    С) Ge    D) Sn    E) Pb
10. При горении смеси  $SiH_4$  и  $CH_4$  образовалось 3 г твердого вещества. Когда полученные газы пропускали через избыток гидроксида натрия образовалось 15,9 г твердого вещества. Найдите первоначальный объем смеси.  
 А) 1,12 л и 3,36 л;    В) 2,24 л и 2,24 л;    С) 0,56 л и 3,92 л;  
 D) 3,36 л и 1,12 л; E) 1,68 л и 2,8 л

## Лабораторная работа №5. Германий, олово и свинец. Их соединения и свойства.

### 2.3.1. Германий, олово и свинец. Их соединения и свойства.

**Германий** был открыт в 1886 году немецких химиком Винклером. В ряду Ge, Sn, Pb увеличиваются металлические свойства. Германий, в основном, встречается в виде минерала аргиродита  $4Ag_2S \cdot GeS_2$  или  $Ag_8GeS_6$ . Встречается так же в минерале германите -  $Cu_3(Fe, Ge)S_4$  до 10% .

Для получения германия сначала на эту руду действуют хлором, проводя через хлор окисляют, подвергают гидролизу с водой, а затем восстанавливают углем.



Металлические свойства у германия выражены не ярко, твердый, серебристо-белый металл с кристаллической решеткой похожей на алмаз. Полупроводник. При обычных условиях устойчив, при нагревании переходит в  $GeO$ . Не реагирует ни с  $HCl$ , ни с  $H_2SO_4$  при комнатной температуре. Конц. азотная кислота окисляет германий до метагерманиевой кислоты:



Германий на холоду реагирует с  $H_2SO_4$  и образует соединение германия (IV):



Германий не взаимодействует с щелочами, но в присутствии перекиси водорода реагирует:



Гидрид германия  $\text{GeH}_4$  называют герман. Он является бесцветным газом. С галогенами германий образует различные соединения -  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeI}_4$ .

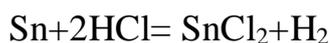
$\text{Ge}(\text{OH})_4$  – амфотерное соединение. Но проявляет кислотные свойства. Имеются соли соответствующих кислот  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ ,  $\text{MeGeO}_3$ .

$\text{GeS}_2$  – желтое вещество, растворяется в сульфидных растворах. Ge в основном, используется как полупроводник в радиотехнике. Металл и его оксид используют в качестве катализатора.

**Олово-** элемент известный с древних времен. В природе он встречается в виде ( $\text{SnO}_2$ ).  $\text{SnO}_2$  восстанавливая углем получают олово:



Олово имеет темп. плав.  $231^\circ\text{C}$ . При обычных условиях не окисляется воздухом и кислородом. С водой не взаимодействует. Кислоты на олово действуют медленно. Горячий  $\text{HCl}$  растворяет олово.



$\text{Sn}(\text{OH})_2$  – белое, плохо растворимое вещество. Соли  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  известны как станниты.



При этом образуется белая порошкообразная  **$\beta$ - оловянная кислота**. При действии на олово концентрированной серной кислоты образуется соль олова (IV).



Олово проявляет амфотерные свойства, поэтому при взаимодействии с щелочами переходит в станниты.



Гидрид олова  $\text{SnH}_4$  (станнан) – легко разлагающееся, очень ядовитое вещество. Олово образует два оксида  $\text{SnO}$  (черного цвета) и  $\text{SnO}_2$  (белого цвета).  $\text{SnCl}_2$  образует два вида комплексов:  $\text{K}[\text{SnCl}_3]$ ,  $\text{K}_2\text{SnCl}_4$ .

$\text{SnO}$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  – амфотерны, легко образуют гидроксистаннаты:  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ .

$\text{SnCl}_2$  или  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  относятся к сильным восстановителям:

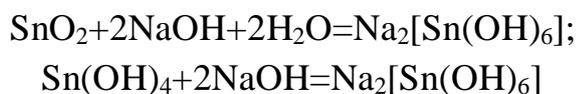


Сульфид олова – твердое вещество, темно-коричневого цвета ( $\text{SnS}$ ). С персульфидами аммония образует  $\text{SnS}_2$  (желтое твердое вещество) и превращается в тиостаннаты:



Именно это желтое вещество называют «растворимое золото».

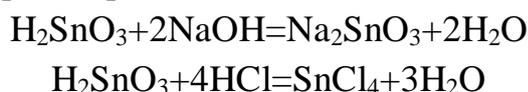
$\text{SnO}_2$  – не растворимое в воде вещество. При взаимодействии с растворами щелочей образует  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{SnO}_4$ . Эти соли хорошо растворимы в воде, и легко подвергаются гидролизу.  $\text{SnO}_2$  растворяется в щелочах с образованием гидроксостаннатов:



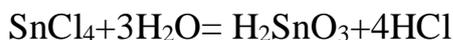
$\text{Sn}(\text{OH})_4$  – амфотерное вещество. Если на  $\text{SnCl}_4$  воздействовать  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то образуется  **$\alpha$ -оловянная кислота**:



**$\alpha$ -оловянная** кислота растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



$\text{SnCl}_4$  – жидкость (темп. плав.  $112^\circ\text{C}$ ). Получают действием на олово хлором.  $\text{SnCl}_4$  легко подвергается гидролизу:

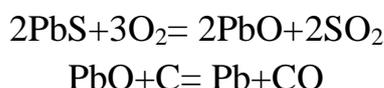


$\text{SnCl}_4$  с соляной кислотой образует гексахлорстаннат  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ :



Соли этой кислоты  $\text{Na}_2[\text{SnCl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ .

**Свинец.** Встречаются в виде свинцового блеска-  $\text{PbS}$ , англезита –  $\text{PbSO}_4$ , крокоита –  $\text{PbCrO}_4$ , шпата свинца –  $\text{PbCO}_3$ . В промышленности получают из сульфида свинца  $\text{PbS}$ :

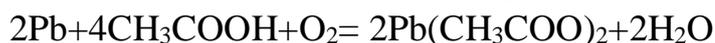


Свинец- металл серого цвета (темп. пл.  $327^\circ\text{C}$ ). Свинец с галогенами, серой, водородом образует соединения с ковалентной связью.

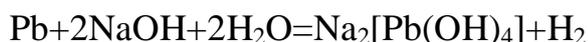
При действии на свинец конц. серной кислоты образуются соли  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ . Если на свинец действовать разбавленной азотной кислотой, то образуется  $\text{NO}$ , а если подействовать конц. азотной кислотой, то окисляется до  $\text{NO}_2$ :



Свинец хорошо растворяется в ацетатах и образует ацетат свинца:



Свинец хорошо растворяется в щелочах с образованием гидроксоплюмбатов:



$\text{PbO}$  – желтое вещество. Получают окислением свинца на воздухе.

$\text{Pb}(\text{OH})_2$  - белое вещество. Галогениды свинца:  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  малорастворимы.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – амфотерное вещество, при его взаимодействии с щелочами получают гидроксоплюмбаты:



Если взаимодействие происходит с конц. растворами щелочей, то ожидается выделение плюмбитов:  $Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$

**Соединения Pb(II).**  $PbCl_2$ ,  $PbI_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbS$  и  $Pb(CH_3COO)_2$ .  $PbI_2$ - вещество желтого цвета. Хорошо растворяется в горячей воде. При перекристаллизации получают «золотые кристаллы».  $PbSO_4$  - сульфат свинца(II), не растворяется в воде, но в конц. растворах щелочей образует плюмбаты. Из них изготавливают краски.  $Pb(CH_3COO)_2$  - ацетат свинца (II). Один из хорошо растворимых солей свинца. Также называют «свинцовым сахаром». В медицине применяют для заживления ран.

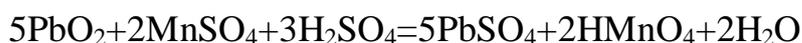
**Соединения Pb (IV).**  $PbO_2$ - черное вещество.  $PbO_2$  так же амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств.  $PbH_4$  (плюмбан).  $PbO_2$  при растворении в кислотах образует плюмбаты:  $Na_2O + PbO_2 = Na_2PbO_3$

Оксид свинца(IV) - соединение проявляющее основные свойства:



Галогенид Pb(IV).  $PbF_4$  (Т плав.  $600^\circ S$ ). Это соединение способно образовывать комплексы:  $PbF_4 + 2KF = K_2[PbF_6]$

Галогениды Pb(IV) в водных растворах легко гидролизуются.  $PbO_2$  является сильным окислителем, в кислой среде окисляет  $Mn^{2+}$  до  $MnO_4^-$ :



Сурик  $Pb_3O_4$  (буро-красного цвета) является солью  $H_4PbO_4$  ( $Pb_2PbO_4$ ). Это сильнейший окислитель:



Для превращения Pb(II) в Pb(IV) ацетат свинца (II) растворяют в горячем растворе щелочи в присутствии хлора:



$PbO$  используется для получения хрусталя.  $PbCrO_4$ - желтый минерал, входящий в состав желтых минеральных красок.

Тетраэтилплюмбат –  $[Pb(C_2H_5)_4]$ . Плавящийся при  $200^\circ C$ , ядовитая жидкость. На него не действуют окислители, и он не подвергается гидролизу. Если в бензин добавить тетраэтилсвинец, то свойства бензина улучшаются. Свинец применяют для изготовления аккумуляторов.

Для свинца, кроме  $Pb(NO_3)_2$  и  $Pb(CH_3COO)_2$  соли мало растворимы. Карбонат свинца  $(PbOH)_2CO_3$  используется как белая краска. Ацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  свинцовый сахар растворим и имеет сладкий вкус. 0,25-5% рас-ры  
Ацетата свинца применяют в медицине при гнойных и воспалительных заболеваниях кожи. Соединения свинца ядовитые вещества.

Содержание свинца в организме очень мало и достигает  $10^{-6}$  %. Повышение содержания соединений свинца приводит к нарушению нервной и сердечно-сосудистой систем.

Олова в организме достигает до 10 г. В основном, олово находится в почках, костях, печени и легких. Сплавы олова с серебром применяют для изготовления зубных пломб.

**ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ.**  
**Метод “Выбирай соперника”.**

1. Какие элементы входят в 14 группу.
2. Отвечать на любой вопрос по теме.
3. Задать любой вопрос по теме.
4. Природные соединения элементов 14 группы.
5. Написать уравнения реакций получения германия.
6. Написать уравнения реакций получения олова.
7. Написать уравнения реакций получения свинца.
8. Взаимодействия германия с кислотами.
9. Взаимодействия германия со щелочами.
10. Взаимодействия олова с кислотами.
11. Взаимодействия свинца с кислотами.
12. Взаимодействия олова со щелочами.
13. Взаимодействия свинца со щелочами.
14. Биологическое значение элементов группы.
15. Применение элементов группы.
16. Комплексные соединения элементов группы.
17. Применение соединений свинца в медицине.
18. Применение соединений олова в медицине.

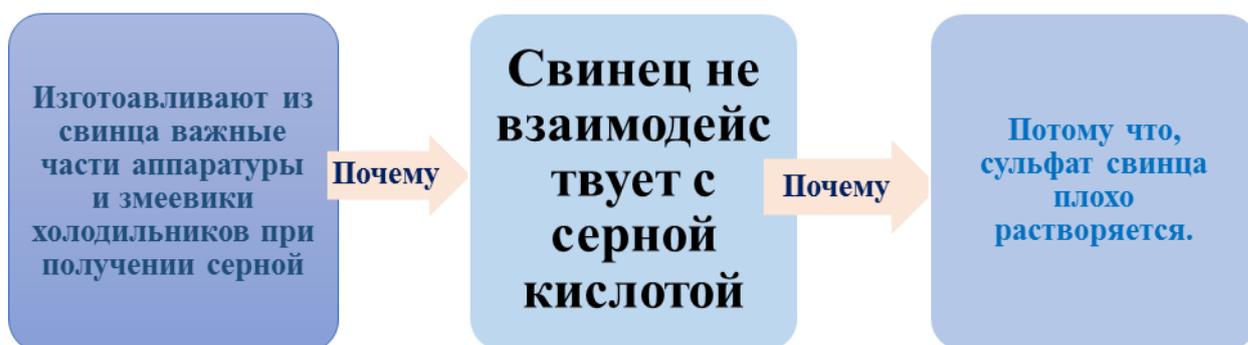
**МЕТОД «ДОМИНО».**

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Количество свинца в организме человека.	Выше 13,2°C белое олово устойчив. С уменьшением температуры до -14°C превращается в порошкообразную, серую модификацию (оловянная чума). Выше 161°C превращается в третью -ромбическую, хрупкую модификацию.
Какое соединение образует Pb в крови взаимодействуя с альбумином?	$10^{-6}$
Элементы под группы германия	Образует альбуминатов.
Природные соединения германия.	Германий, олово и свинец
Природные соединения олова	$4Ag_2S \cdot GeS_2$ ( $Ag_8GeS_6$ ) -аргиродит $Cu_3(Fe,Ge)S_4$ -германит
Природные соединения свинца	$SnO_2$ – касситерит
Формула –Сусального золото	$PbS$ – галенит (свинцовый блеск) $PbSO_4$ - англезит $PbCrO_4$ - крокоит $PbCO_3$ –церуссит
Какое соединение называют –Свинцовым сахаром	$(NH_4)_2SnS_3$
Какое содинение образуется при реакции —Золотого дождя  ?	$Pb(CH_3COO)_2$
Применение германия	$PbI_2$
Применение свинца	В радиотехнике как полупроводники, оксиды и сам элемент как катализатор.
Применение олова	В лакокрасочной промышленности, при получении хрустала и серной кислоты, при изготовлении аккумуляторов, для улучшения качество бензина и в военной промышленности.
Как меняются свойства водородных соединений германия, олова и свинца.	как полупроводник, при лечении кариеса в стоматологии, при получении сплавов, и в аналитических целях.
Как взаимодействует германий с щелочами?	Уменьшается устойчивость соединений.
Как взаимодействует олово и свинец с щелочами?	Взаимодействует только в присутствии перекиси водорода.
Формула и применение сурика.	Обладающий амфотерными свойствами Sn образует станнитов, Pb взаимодействует при нагревании, образуя гидроксиплюмбитов(II)

Взаимодействует-ли свинец с разбавленной и концентрированной серной кислотой?	$Pb_3O_4$ . Сильный окислитель. При получении красок.
Взаимодействует-ли олово с серной кислотой?	Взаимодействует, образует хорошо растворимую соль гидросульфата. С разбавленной кислотой не взаимодействует.
Взаимодействует-ли германий с разбавленными и концентрированными кислотами?	Взаимодействуя с концентрированной кислотой образует 4 валентные соединения.
Получение $\alpha$ - и $\beta$ - оловянных кислот, и какая между ними разница?	Разбавленными не взаимодействует. Концентрированными образует 2 валентные соединения.
Аллотропические видоизменения олова.	$1. SnCl_4 + 4NH_4OH = H_2SnO_3 + 4NH_4Cl + H_2O$ $2. Sn + 8HNO_{3(конц)} = H_2SnO_3 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$ $\alpha$ -кислота хорошо растворяется в кислотах и щелочах, и со временем переходит в $\beta$ -форму, становясь не растворимым в кислотах и щелочах.

### МЕТОД “ПОЧЕМУ”



## ОПЫТЫ

Необходимое оборудование и реактивы: пробирки, штативы с держателями, фильтровальная бумага, куски цинка, куски Sn, PbO<sub>2</sub> (порошок); SiO<sub>2</sub> (порошок) угольный порошок, конц. HCl ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), конц. HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (порошок).

Растворы: 0,5 н SnCl<sub>2</sub>; 10 % NaOH; 2 н NaOH; 2 н HCl; 0,5 н SnCl<sub>4</sub>; 0,5 н Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 2 н Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2 н HNO<sub>3</sub>; 2 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,5 н Na<sub>2</sub>S; 3 %- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,5 н KI; конц. KI; HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ); крахмальный клейстр, сероводородная вода.

### Опыт-1. Получение олова

а) в сухую пробирку налейте 5-7 капель раствора хлорида олова (II). К раствору добавьте небольшой кусок цинка. Через некоторое время наблюдайте за выделением олова на поверхности цинка.

Напишите уравнение реакции и определите окислитель и восстановитель;

б) в пробирку положите приблизительно 0,5 г оксида олова (IV) и в два раза больше порошка угля и смесь перемешивайте. Пробирку установите в штатив с наклоном. После этого пробирку осторожно и медленно нагревайте. Потом можно нагревать сильнее в течении 12-15 минут. После охлаждения, смесь положите на бумагу и отделяйте кусок олова. Наблюдения запишите в виде реакций.

### Опыт-2. Взаимодействие олова с кислотами

Олово медленно реагирует с разбавленными кислотами. Поэтому целесообразно провести реакции с конц. кислотами.

а) в пробирку налейте 5-6 капель конц. соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), сверху положите кусочек олова и наблюдайте за изменением в пробирке. Осторожно смесь нагревайте. Учитывая, что окисление олова идет от 0 до +2 напишите уравнение реакции;

б) Опыт повторите с конц. серной кислотой ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) нагревайте до кипения (с осторожностью). Учитывая восстановление серы до +4, напишите уравнение реакции;

с) Опыт повторите с конц. азотной кислотой ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Смесь нагрейте до кипения. Учитывая образование оловянной кислоты (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>) напишите уравнение реакции.

### Опыт-3. Взаимодействие олова с щелочами

Налейте в пробирку 8-10 капель 10% раствора гидроксида натрия и сюда же добавляйте небольшой кусок олова. Наблюдайте за изменениями в пробирке. Если газ не выделяется, нагревайте смесь до кипения. Наблюдайте за выделением водорода и растворением олова в гидроксиде натрия. Напишите и уравняйте реакцию.

#### **Опыт-4. Получение и амфотерность гидроксида олова(II)**

В пробирку налейте 8-10 капель хлорида олова (II) и до образования осадка по каплям добавьте раствор 2 н гидроксида натрия.

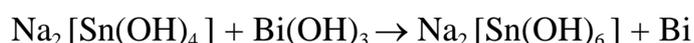
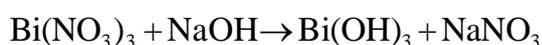
Осадок разделите на две порции и в первую добавьте раствор соляной кислоты и во вторую, до растворения осадка, гидроксид натрия. Наблюдайте за растворением осадка в обоих случаях, напишите уравнение в молекулярной и ионной формах.

#### **Опыт-5. Получение гидроксида олова (IV) и его свойства**

В пробирку налейте 8-10 капель хлорида олова (IV) и в эту же пробирку налейте по каплям гидроксид натрия. Полученные осадки разделите на две порции: в первую добавьте 2 н раствор соляной кислоты и во вторую избыток гидроксида натрия. Учитывая образование станнатов, напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

#### **Опыт-6. Восстановительные свойства олова(II)**

а) в пробирку налейте 3-4 капли раствора хлорида олова (II) и сверху добавьте 8-10 капель 2 н раствора гидроксида натрия до образования тетрагидроксистанната натрия. К полученному раствору добавьте 1-2 капли нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Наблюдайте за образованием белого осадка, и его почернения вследствие его восстановления до висмута. Напишите реакции по стадиям:



Методом полуреакций уравнивайте каждую реакцию и укажите окислитель и восстановитель.

#### **Опыт-7. Изучение свойств свинца**

Соединения свинца ядовитые вещества! Поэтому во время работы с соединениями свинца необходимо соблюдать меры предосторожности. После опытов следует мыть руки с мылом.

Получение гидроксида свинца (II) и его амфотерность.

В пробирку налейте 5-6 капель нитрата свинца и до образования белого осадка добавьте 2 н раствора гидроксида натрия по каплям. Осадок разделите на две части: в первую часть добавьте раствор разбавленной азотной кислоты, а во вторую до растворения осадка, раствор NaOH. Какими свойствами обладает гидроксид свинца (II)? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

### Опыт-8. Получение труднорастворимых солей свинца

а) в пробирку налейте 3-4 капли нитрата свинца и сюда же 2-3 капли 2 н раствора соляной кислоты. Наблюдайте образование белого осадка  $PbCl_2$ . К осадку добавьте не много воды и нагревайте. Как меняется растворимость  $PbCl_2$  при нагревании. Напишите уравнение реакции;

б) в пробирку налейте 3-4 капли раствора нитрата свинца  $Pb(NO_3)_2$  и сюда же добавьте 2-3 капли 2 н раствора  $H_2SO_4$ . Наблюдайте образование белого осадка  $PbSO_4$ . К осадку добавьте разбавленной азотной кислоты и наблюдайте растворение  $PbSO_4$  в  $HNO_3$ . Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

с) в пробирку налейте 3-4 капли раствора  $Pb(NO_3)_2$  и добавьте свежее приготовленного раствора сероводорода. Обращайте внимание на цвет осадка. Полученный осадок перемешивайте стеклянной палочкой и добавьте 3% -ного раствора пероксида водорода до изменения цвета раствора.

Напишите уравнение образования сульфида свинца в молекулярной и ионной формах. А также окисление  $PbS$  до  $PbSO_4$  в присутствии  $H_2O_2$  и напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции;

д) В пробирку налейте 3-4 капли раствора нитрата свинца  $Pb(NO_3)_2$ , а затем до образования осадка добавьте раствор иодида калия. Обращайте внимание на цвет образуемого осадка. Осторожно выливайте раствор над осадком и к осадку добавьте 1 мл очищенной воды. Нагревая раствор наблюдайте за изменением растворимости  $PbI_2$ . Постепенно, под водопроводной водой пробирку охлаждайте. Наблюдайте за образованием золотистых кристаллов  $PbI_2$ . Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

### Опыт-9. Получение комплексных солей свинца

В пробирку налейте 3-4 капли раствора нитрата свинца  $Pb(NO_3)_2$  и добавляя иодид калия получите осадок иодида свинца  $PbI_2$ . К полученному осадку (перемешивая стеклянной палочкой) добавьте иодид калия до растворения осадка и образования комплексной соли  $K_2[PbI_4]$ . К полученному комплексу по каплям добавляйте дистиллированной воды. Наблюдайте за разложением комплексной соли при разбавлении водой. При этом образуется осадок  $PbI_2$ . Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

### Опыт-10. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

В пробирку положите немного порошка  $PbO_2$  и сюда же 4-5 капель 2 н раствора  $H_2SO_4$ , а также раствора иодида калия. Смесь постепенно

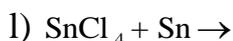
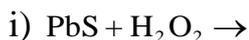
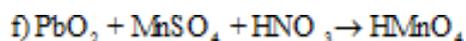
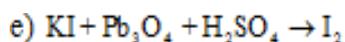
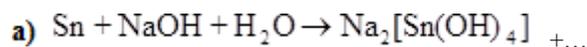
нагревайте и обратите внимание на изменение цвета. Из этой смеси возьмите немного образца и долейте 5-6 капель крахмального клейстера. Наблюдается ли характерная реакция между иодом и крахмальным клейстром. Причину объясните. Напишите уравнение реакции  $PbO_2$  с иодидом калия в кислой среде. Напишите уравнение реакции определите окислителя и восстановителя.

### **Опыт-11. Определение валентности свинца в сурике**

В пробирке возьмите немного  $Pb_3O_4$  (сурик) и добавьте 8-10 капель 2 н раствора  $HNO_3$  и осторожно смесь нагревайте. Затем раствор охлаждайте и дайте отстояться. Отделите осторожно осадок от раствора. Для определения соединений свинца (II) проведите характерные реакции на катион свинца  $2+$ . Напишите уравнения реакции.

### ***Вопросы и задание***

1. Напишите структуру следующих оксидов:  
 $PbO_2$ ;  $Pb_2O_3$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $SnO$ ;  $SnO_2$ .
2. Напишите уравнение гидролиза хлорида олова (II), нитрата свинца (II) и сульфата свинца (II). Какая соль свинца легче подвергается гидролизу? Какая причина?
3. Выберите оксид с более сильными основными свойствами?  
1)  $SnO$ ; 2)  $GeO$ ; 3)  $GeO_2$ ; 4)  $PbO_2$ ; 5)  $PbO$ .
4. Напишите уравнения реакции, выражающие взаимодействие германия, олова, свинца с разбавленными и конц. азотной и серной кислотами.
5. Напишите электронную формулу олова и свинца.
6. Напишите уравнения реакций получения олова и свинца из их оксидов.
7. При отравлении соединениями свинца используется 10% раствор сульфата натрия. Какова роль при этом сульфата натрия?
8. Приведите примеры реакций характеризующие соединения и олова, и свинца в роли окислителя и восстановителя.
9. Как меняются свойства в следующем ряду: а) восстановительные свойства соединений  $Ge$  (II),  $Sn$  (II),  $Pb$  (II); б) окислительные свойства соединений  $Ge$  (IV),  $Sn$  (IV),  $Pb$  (IV)?  
Укажите самый сильный окислитель и восстановитель.
10. Уравнивайте по методу полу реакций и закончивайте следующие реакции:



11. Какой объем 2 н раствора  $\text{SnCl}_2$  потребуется для реакции 200 г 5% - раствора едкого натра для получения тетрагидроксостанната натрия?

12. При нагревании смеси нитратов натрия и свинца (II) образовалось 22,3 г  $\text{PbO}$  и 6,72 л газа. Найдите массу исходного образца.

13. При взаимодействии 50 г смеси меди и олова с концентрированной азотной кислотой выделилось 35,8 л оксида азота (IV). Определите массовый состав меди и олова в первоначальной смеси.

14. Вычислить массовую долю  $\text{SnCl}_2$  в растворе, если смешивают 250 г 22 % раствора и 50 г 4%-ного раствора хлорида олова (II).

### Тестовые задания

#### 1-задание

1. Какая кислота олова растворяется и в кислотах, и в щелочах?

A)  $\epsilon$  – оловянная кислота; B)  $\beta$  – оловянная кислота;

C)  $\alpha$  – оловянная кислота; D)  $\zeta$  – оловянная кислота.

2.  $\text{SnS}$  – вещество коричнево-черного цвета. Какое вещество превращает его в желтое  $-\text{SnS}_2$  ?

A) сульфат аммония; B) персульфат аммония;

C) персульфид аммония; D) сульфид аммония;

3. Какое соединение олова дымит на воздухе?

A)  $\text{SnS}_2$  B)  $\text{SnCl}_4$  C)  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  D)  $\text{SnH}_4$

4. Какое соединение свинца носит название «Свинцовый сахар» и применяется для обработки затяжных ран?

A) сульфат свинца (II); B) гидроксид свинца (II);

C) тетраэтил свинец; D) ацетат свинца (II)

5. Для перевода свинца в ацетат свинца (II) что надо добавить к свинцу?  
 А) уксусную кислоту; В) уксусный ангидрид;  
 С) уксусную кислоту и кислород; Д) уксусную кислоту и катализатор.
6. Какое соединение свинца является токсической жидкостью, кипящей при 200 °С и применяется для повышения устойчивости бензина к детонации?  
 А) тетраэтил свинец; В) ацетат свинца;  
 С) диэтиловый эфир свинца; Д) бутилат свинца.
7. Найдите ответы, указывающие название и формулу минералов:  
 а) ангелизит; б) крокоит; с) серицит; д) галенит  
 1)  $PbSO_4$ ; 2)  $PbS$ ; 3)  $PbCO_3$ ; 4)  $PbCrO_4$   
 А) 1-а ; 2-d ; 3-с ; 4-b; В) 1-b ; 2-d ; 3-с ; 4-a;  
 С) 1-a ; 2-b ; 3-d ; 4-с; Д) 1-с ; 2-d ; 3-a ; 4-b
8. Какой элемент 14 группы имеет наибольшую способность к комплексообразованию?  
 А) Sn В) Pb С) Bi Д) Si
9. Найдите сумму коэффициентов нижеследующей реакции:  
 $Sn + HNO_3$  (конц.) +  $HCl$  (конц.) =  $H_2[SnCl_6] + NO\uparrow + H_2O$ .  
 А) 25 В) 15 С) 40 Д) 30
10. В 250 мл 0,5 н ( $\rho=1$ г/мл) азотной кислоты растворили избыток карбоната свинца ( $PbCO_3$ ). Найдите массовую долю растворенной соли.  
 А) 7,84 В) 5,63 С) 4,48 Д) 6,42

## 2-задание

1. Ион  $[SiF_6]^{-2}$  существует, а ион  $[CF_6]^{-2}$  не существует?  
 А) отсутствует неспаренный электрон на внешней оболочке атома углерода;  
 В) отсутствует свободная орбиталь на внешней оболочке атома углерода;  
 С) отсутствует такое соединение;  
 Д) электроотрицательность С больше чем Si.
2. Назовите способ получения соды, который применяется в настоящее время в Узбекистане?  
 А) электролитический способ; В) по способу Леблана;  
 С) по способу Винклера; Д) по способу Сольвея.
3. По какому способу получают самый чистый Si?  
 А)  $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$ ; В)  $SiF_4 + 2H_2 = Si + 4HF$   
 С)  $SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2$ ; Д)  $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$
4. При добавлении каких веществ к  $SiO_2$  во время плавления получают хрустальное стекло?  
 А) Карбонат натрия и оксид свинца (II);  
 В) Карбонат натрия и оксид свинца (IV);

- С) Карбонат калия и оксид свинца (II);  
 D) Карбонат калия и оксид свинца (IV).
5. Ge не взаимодействует со щелочами, но в присутствии какого вещества может легко взаимодействовать с щелочами?  
 A) серная кислота    B) перекись водорода  
 B) азотная кислота    D) пероксид натрия
6. Какое соединение Ge имеет желтый цвет и растворим в растворах сульфидов?  
 A) сульфид германия (II);  
 B) сульфид германия (IV);  
 C) оксид германия (II);  
 D) оксид германия (IV).
7. Какой изотоп углерода используется для определения возраста археологических раскопок и остатка живых организмов?  
 A) C<sup>14</sup>                      B) C<sup>15</sup>                      C) C<sup>16</sup>                      D) C<sup>13</sup>
8. Какая соль обладает наибольшей степенью гидролиза?  
 A) PbCl<sub>2</sub>    B) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    C) PbSO<sub>4</sub>    D) Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>
9. В 900 мл 0,5 н азотной кислоты (ρ=г/мл) растворено 17,85 г. олова. Определите массовую доли полученной соли.  
 A) 8,93              B) 9,38              C) 3,98              D) 5,66
10. Найдите сумму коэффициентов следующей реакции.  

$$\text{PbO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6] + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
 A) 16              B) 24              C) 36              D) 45

### 3-задание

- 1). Найдите сумму коэффициентов следующей реакции.  

$$\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{SnCl}_4 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$
 A) 16              B) 24              C) 32              D) 40
- 2). Укажите температуру плавления SiO<sub>2</sub>?  
 A) 1710<sup>0</sup>C              B) 1810<sup>0</sup>C              C) 1170<sup>0</sup>C              D) 1900<sup>0</sup>C
- 3). Какое соединение кремния используют для пропитки бумаги и древесины?  
 A) SiO<sub>2</sub>              B) H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>              C) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>              D) SiCl<sub>4</sub>
- 4). Основным потребителем германия является какая отрасль?  
 A) радиотехника;              B) получение пластических масс;  
 C) в фотографии;              D) в производстве бумаги
- 5). Какие элементы были известны человечеству с древних времен?  
 A) Sn, Pb              B) C, Si              C) Sn, Si              D) C, Pb
- 6). С чем связана электропроводимость германия?  
 A) полупроводник              B) не электролит              C) электролит              D) металл

7). Укажите элемент, который в количестве 10 мг встречается в костях, печени и легких?

A) Sn                      B) Pb                      C) Ge                      D) Si

8). Какой элемент 14 группы обладает наибольшей склонностью к комплексообразованию?

A)  $Pb^{2+}$                       B)  $Pb^{3+}$                       C)  $Sn^{2+}$                       D)  $Ge^{4+}$

9). Какое соединение свинца используют при изготовлении хрустального стекла?

A)  $PbCrO_4$                       B)  $PbO_2$                       C)  $PbO$                       D)  $PbF_4$

10). В каком объеме воды следует растворить 2,9 г  $PbI_2$  для образования насыщенного раствора.  $ПР (PbI_2) = 8 \cdot 10^{-9}$

A) 5                      B) 10                      C) 15                      D) 20

## ГЛАВА 3. ЭЛЕМЕНТЫ 15-Й ГРУППЫ. ПНИКТОГЕНЫ.



### 3.1.1. Элементы 15 группы

В ряд элементов 15 группы входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. На внешней оболочке атомов этой группы имеется по 5 электронов. Они способны присоединять три электрона, или отдавать пять электронов. Поэтому они проявляют степень окисления равную +5, +3, -3.

Элементы этой группы в основном неметаллы. Чисто неметаллические свойства присущи только азоту и фосфору, остальным же - мышьяку, сурьме, висмуту присущи как металлические, так и неметаллические свойства, металлические свойства усиливаются к висмуту. Атомные радиусы этих элементов увеличиваются к висмуту, а энергия ионизации уменьшается.

### 3.1.2. Азот

**Азот (Nitgenium).** Открыт в 1772 г. Резерфордом, а в 1774г. А Лавуазье дал ему название «азот». Азот довольно широко распространенный химический элемент. Азот составляет основную часть атмосферы Земного шара. В воздухе находится от 75,6% до 78,2% по объему. В Земной коре же содержится около 0,04% азота. Основными соединениями азота являются:  $\text{NaNO}_3$  - чилийская селитра. Помимо нее встречается и  $\text{KNO}_3$  - индийская селитра. Азот входит в состав многих важных органических веществ.

В природе имеется 2 изотопа:  ${}^{14}\text{N}$  (99,635%) и  ${}^{15}\text{N}$  (0,365%).

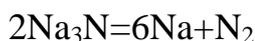
**Физические свойства.** Азот – бесцветный газ, без запаха и вкуса. В 1л воды растворяется 23,3мл азота. Темп. пл.  $-198^\circ\text{C}$ . Молекула азота является очень прочным соединением, даже при  $3000^\circ\text{C}$  она практически не распадается (распаду подлежит только 1%).

**Получение.** В промышленности азот получают фракционной перегонкой воздуха. Вначале перегоняют азот ( $-195^\circ\text{C}$ ), а затем кислород ( $-183^\circ\text{C}$ ). В составе полученного таким образом азота содержатся небольшие примеси кислорода, поэтому эту смесь дальше проводят через раскаленную медь.

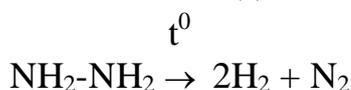
В лаборатории азот получают путем разложения нитрита аммония:



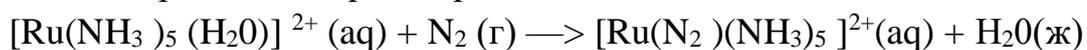
Самый чистый азот получается при разложении нитридов металлов:



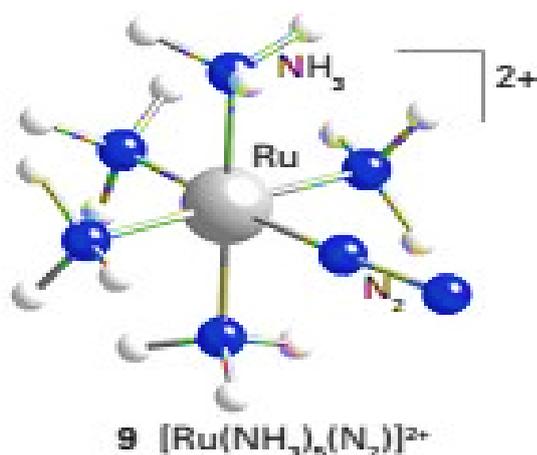
Разложение гидразина при накаливании дает возможность получить азот:



При поиске более экономичных методов<sup>12</sup> связывания атмосферного азота особое внимание уделяется исследованию механизмов фиксации азота бактериями при комнатной температуре. Основным процессом связывания азота в почве является превращение азота в  $\text{NH}_4^+$  под действием фермента нитрогеназы, который присутствует в клубеньках на корнях бобовых растений. Идентификация этого металлофермента является темой серьезных исследований. В рамках этих исследований в 1965 г. были открыты комплексы металлов с  $\text{N}_2$ , и приблизительно в то же время была частично расшифрована структура нитрогеназы; оказалось, что активные центры содержат атомы Fe и Mo. Эти открытия давали достаточно оптимистические прогнозы о возможности создания гомогенного катализатора, в котором ион металла координирует  $\text{N}_2$ , что способствует дальнейшему восстановлению азота. Действительно, было получено много комплексов  $\text{N}_2$ . В некоторых случаях это происходит достаточно легко при пропускании азота через водный раствор комплекса:



Как и изоэлектронная молекула CO, молекула  $\text{N}_2$ , когда выступает в качестве лиганда, присоединяется своим «концом». Связь N—N в комплексе Ru(II) лишь незначительно отличается от связи в свободной молекуле. Однако, когда  $\text{N}_2$  координируется с металлическим центром, являющимся более сильным восстановителем, связь азот—азот значительно удлиняется за счет обратного переноса электронной плотности на  $\pi^*$ -орбиталь  $\text{N}_2$ . Пока в результате этих исследований новые катализаторы для восстановления  $\text{N}_2$  не получены.



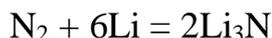
**Рис. 3.15. Комплексы рутения, используемые для фиксации азота.**

Однако, поскольку существует возможность превращения связанного азота в  $\text{NH}_4^+$ -ион), вероятность появления таких катализаторов велика.

<sup>12</sup> Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-588 с.

**Химические свойства.** Молекула азота двухатомна ( $\text{:N}\equiv\text{N:}$ ). Энергия разложения молекулы на атомы составляет 940 кДж/моль. Азот довольно схож с инертными газами. Некоторые микроорганизмы, например клубеньковые бактерии, способны усваивать азот и образовывать сложные органические удобрения.

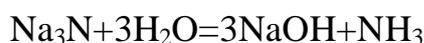
При нормальной температуре азот реагирует только с литием, образуя его нитрид:



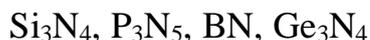
При нагревании азот образует нитриды и с другими металлами:



Нитриды щелочных и щелочноземельных металлов легко подвергаются гидролизу:



Нитриды так же могут образовываться при реакции азота с неметаллами:



Полимерные соединения азота разжижаются при высоких температурах, более 2000-3000 °С. Нитриды d-элементов имеют переменный состав и проявляют металлические свойства. Эти нитриды весьма твердые вещества, тяжело переходящие в жидкое состояние. Они устойчивы к воздействию воды, кислот, щелочей и сильных окислителей. Например, TiN (3220 °С), HfN (2982°С), TaN (3090°С).

Реакция взаимодействия азота с кислородом обратима и может протекать только при 1500 С с образованием оксида азота (II):

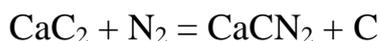


Азот не реагирует с хлором, озоном и фтором. Взаимодействие азота с водородом является реакцией обратимой и протекает при высоких температурах с образованием аммиака:



Если электродом является уголь, то в атмосфере азота в присутствии водорода образуется 33 % цианида водорода.

При действии азота на карбид кальция образуется цианамид кальция:

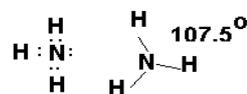
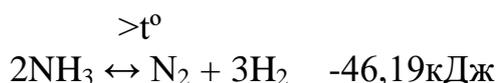


**Применение.** Азот применяют как сырье для получения аммиака, азотной кислоты, и азотного удобрения.

### 3.1.3. Водородные соединения азота

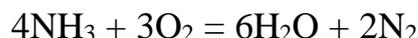
Имеются 4 основных соединения азота с водородом:  $\text{NH}_3$  – аммиак,  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$  – гидразин,  $\text{NH}_2\text{OH}$  – гидроксилламин,  $\text{H}[\text{N}_3]$  – азотоводородная кислота (триазид).

**Аммиак.**  $\text{NH}_3$  – бесцветный газ, имеющий специфический запах. Темп. кип. -  $33,4^\circ\text{C}$ ,  $d=0,77$  г/л. 1 литр аммиака= 0.7709 г.



В молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  азот имеет  $sp^3$ -гибридизацию, в одной из гибридных орбиталей находится 1 пара электронов. Молекула полярна  $\mu=1,46$  D. Строение молекулы имеет вид пирамиды.

Аммиак является восстановителем, он окисляется в атмосфере кислорода:

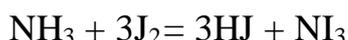


Если окисление аммиака происходит в присутствии катализатора (Pt-Rh) ( $800^\circ\text{C}$ ):

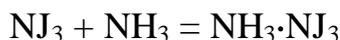


Из оксида азота  $\text{NO}$  получают  $\text{NO}_2$ , а затем из него получают  $\text{HNO}_3$ .

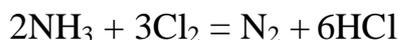
При действии на азот йода получают нитрид йода ( $\text{NI}_3$ ):



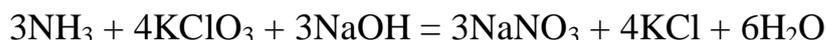
Нитрид йода реагирует и с аммиаком:



Аммиак окисляется в присутствии йода или брома:



При проведении над аммиаком бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  и  $\text{NaOH}$  при  $300^\circ\text{C}$ , то аммиак окисляется до  $\text{NO}_3^-$ .



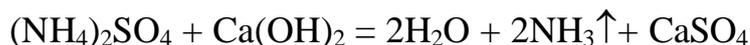
Аммиак способен образовывать комплексные соединения, так как в молекуле аммиака имеется 2 не поделенных электрона.

$[\text{NH}_3] \cdot \text{HCl}$  соли аммония

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  образуются комплексные аммиакаты.

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{NH}_4]^+ + \text{OH}^-$  слабая щелочь

**Получение аммиака.** В лаборатории аммиак получают путем взаимодействия извести с солями аммония:

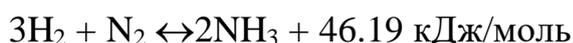


Аммиак образуется так же при гидролизе нитридов:



В промышленности аммиак получают путем коксования каменного угля.

Способ Табера, синтез аммиака из азота и водорода:

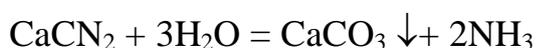


**Таблица 3.1.1.таблица. Образование аммиака в зависимости от давления.**

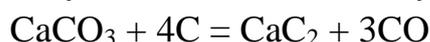
$t^{\circ}$	1 атм	100 атм	1000 атм
200	15,30	80,6	98,3
600	0,049	4,5	31,4
1000	0,0044	0,44	< 12,9

Обычно этот процесс протекает при 500-600С и давлении 1000 атм, с добавлением катализаторов – железа и промоторов  $K_2O+Al_2O_3$  (таблица 3.1.1). Увеличение давления и уменьшение температуры приводит к сдвигу реакции в сторону образования аммиака. Не прореагировавшие азот и водород снова возвращают в реакционную среду.

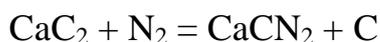
Способ Франко и Каро основано на взаимодействии водяного пара и цианида кальция:



$CaCN_2$  – используется в качестве дефолианта для удаления листьев хлопчатника. Его получают путем взаимодействия угля и известняка:



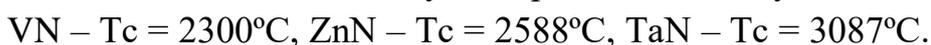
Карбид кальция взаимодействует электрической дугой с азотом и получают цианид кальция:



Большое техническое применение находит нитрид алюминия (способ Эрлика):

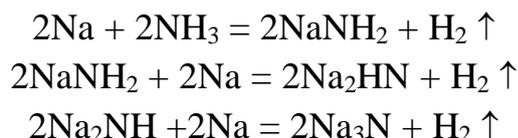


Нитриды – это соединения азота с различными элементами. Нитриды d – элементов имеют повышенную твердость и высокую темп. плавления:

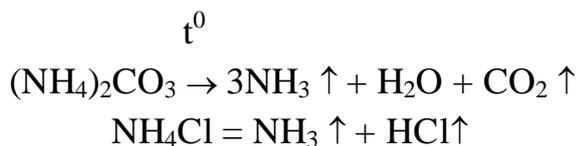


**Применение.** Аммиак является важным сырьем для получения многих соединений, таких как:  $HNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ . Кроме того, аммиак используют для получения соды, мочевины  $CO(NH_2)_2$  и нашатырного спирта (10%  $NH_4OH$ ).

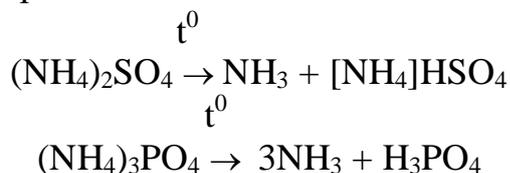
Жидкий аммиак реагирует с металлическим натрием, образуя амиды, имиды и нитриды:



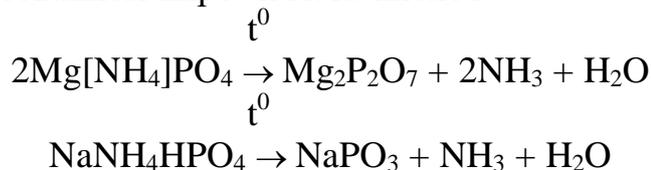
Все соли аммония неустойчивы к теплу. Соли аммония при температуре могут разлагаться: Разложение солей аммония с образованием летучих веществ:



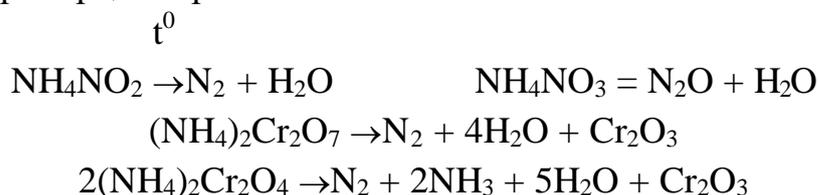
Частичное термическое разложение:



Разложение с образованием пиро- и мета-кислот:



Реакция диспропорционирования:



Концентрированный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с галогенами образует различные соединения в зависимости от pH среды.



Если экстрагировать образовавшиеся вещества, то  $\text{NH}_4\text{I}$  растворится в эфире и останется только  $\text{NI}_3$ . Под действием сильного удара  $\text{NI}_3$  может взрываться:

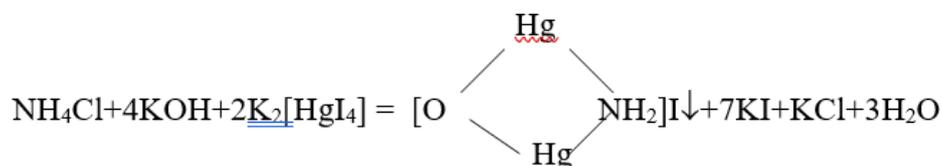


Аммиакаты:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ .

**Качественные реакции на ион аммония:** Разложение солей аммония под действием щелочей с образованием аммиака считается одной из качественных реакций на ион аммония:



Действие реактива Неслера на соли аммония, тоже является одной из качественных реакций:

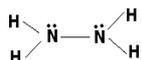


Хлорид аммония -  $\text{NH}_4\text{Cl}$  используют как мочегонное, отхаркивающее и тонизирующее средство.

Карбонат аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  используют в пищевой промышленности для приготовления тортов, печеного и т.д.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  легко разлагая образует:



**Гидразин.**  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ - бесцветная жидкость, дымящаяся на воздухе (температура перехода в жидкость  $-52^\circ\text{C}$ , Т.кип.  $119^\circ\text{C}$ ). Степень окисления азота равна -2, а валентность 3.



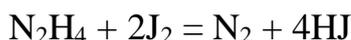
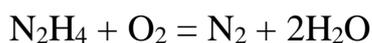
Хорошо растворяется в воде и кислотах.



Гидрохлорид гидразина является устойчивым соединением.

$[\text{N}_2\text{H}_4] \cdot 2\text{HCl}$  - дихлоргидразин;  $[\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ - гидразин сульфат

$\text{N}_2\text{H}_4$ - сильный восстановитель, окисляется  $\text{O}_2$ ,  $\text{J}_2$  и другими веществами:



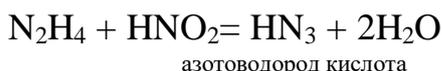
Гидразин при действии сильных окислителей ( $\text{AuCl}_3$ ) окисляется до азота:



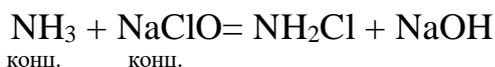
При действии на гидразин раствора  $\text{KMnO}_4$ , то он окисляется до свободного азота:



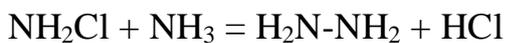
В реакциях гидразина с азотистой кислоты образуется триазид  $\text{H}[\text{N}_3]$ :



Действием аммиака на гипохлорит натрия приводит к образованию хлорамина:



Так же при действии на хлораминас аммиаком образуется гидразин:



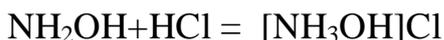
**Гидроксиламин** – кристаллическое вещество, которое при  $33,1^\circ\text{C}$  переходит в жидкость. В этом соединении валентность азота равна 3, а степень окисления -1:



Гидроксиламин получают при электролизе азотной кислоты:



Гидроксиламин обладает основными свойствами, но слабее аммиака:

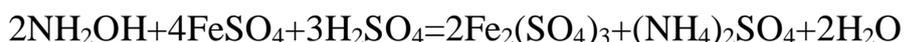


Соли гидроксиламина – это вещества, хорошо растворимые в воде.

Гидроксиламин обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Под действием иода в щелочной среде проявляет окислительные свойства:



Гидроксиламин в присутствии сульфата железа (II) восстанавливается до соединений аммиака:

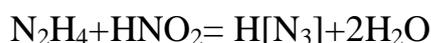


$\text{NH}_2\text{OH}$  – легко распадается на аммиак, воду и азот:



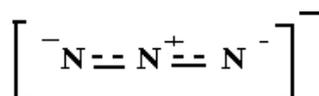
Гидроксиламин применяется в синтезе органических веществ, и в качестве лиганда для получения комплексных соединений.  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_3$  – гексагидроксиламинокобальта (III) хлорид – является одним из наиболее устойчивых комплексов.

**Триазид или азотоводородная кислота.** Триазидная кислота – жидкость, с резким запахом. Азотоводородная кислота сильно ядовита. Кристаллизуется азотоводородная кислота при  $-80^\circ\text{C}$  и кипит при  $36^\circ\text{C}$ . Триазид получают взаимодействием гидразина с азотистой кислотой:



Азотоводородная кислота является одноосновной кислотой и имеет кислотный остаток –  $[\text{N}_3]^-$ .

Центральный атом молекулы имеет  $sp$  - гибридизацию, а вокруг  $sp^2$  – гибридизация.



Триазидная кислота является слабой кислотой. Если на триазидную кислоту подействовать медью, то выделится азот:



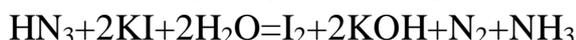
Азиды используют в качестве взрывчатых веществ в детонаторах, чаще всего используют  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ .  $\text{NaN}_3$  и  $\text{KN}_3$  - твердые вещества, хорошо растворимые в воде, не взрывоопасны.

В растворе азотоводородная кислота диссоциирует на ионы. Константа диссоциации равна  $K = 3 \cdot 10^{-3}$ :  $\text{H}[\text{N}_3] \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{N}_3^-$

Азотоводородная кислота к температурам неустойчива и взрывается уже при



Йодид калия окисляет азотоводородную кислоту до свободного азота:



### 3.1.4. Кислородные соединения азота

К кислородным соединениям азота относятся  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  и  $N_2O_5$ .

**Оксид азота(I)** – бесцветный газ, со слабым запахом и сладковатым вкусом. Малорастворим в воде, устойчив при комнатной температуре. Молекула оксида азота (I) имеет линейную структуру:

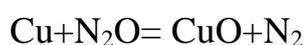


Центральный атом азота имеет 2 sp- гибридных орбитали. Молекула  $N_2O$  имеет дипольный момент, она немного растворяется в воде.

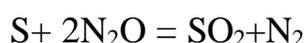
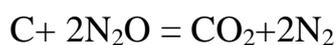
Оксид азота(I) получают нагреванием нитрита аммония:



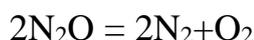
$N_2O$  имеет малую активность, но при повышении температуры реагирует с металлами:



При высоких температурах оксид азота окисляет серу и углерод:



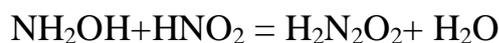
При температуре ( $700^\circ C$ )  $N_2O$  разлагается на азот и кислород:



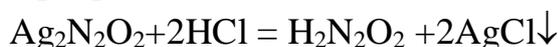
$N_2O$  образует гипонитритную кислоту ( $H_2N_2O_2$ ). Оксид азота является индифферентным оксидом и поэтому с водой не реагирует. Он имеет следующую структуру:



Действием азотной кислоты на гидроксилламин получают гипонитритную кислоту:



Гипонитритную кислоту так же можно получить путем действия сильными кислотами на хлорид серебра:



$H_2N_2O_2$  не встречается в свободном состоянии. Является двухосновной кислотой:  $K_1=10^{-8}$ ,  $K_2=10^{-12}$ . Известны ее соли:  $Ag_2N_2O_2$ ;  $PbN_2O_2$ .

**Оксид азота (I).**  $N_2O$  в медицине применяют в качестве наркоза. Его называют «веселящим газом», потому что он имеет опьяняющий запах и человек вдохнувший его начинает смеяться. Оксид азота с примесью кислорода используется как обезболивающее средство в хирургии. Его ценность в том, что он практически безвреден для организма человека.

**Оксид азота (II)** – бесцветный газ, ядовит. Он является индифферентным оксидом. Порядок связывания 2,5. Он содержит трех электронную связь.

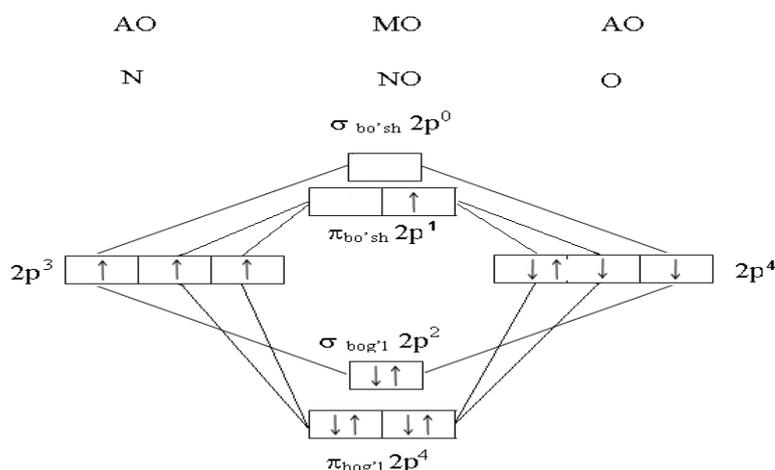


Рис.3.1.2. Схема строения атома оксида азота (II) по методу МО.

По способу молекулярных орбиталей, в свободных орбиталях имеется один электрон. Порядок связи равен:  $ПС=6-1/2=2,5$

NO имеет следующее строение:  $\overset{0,115\text{ nm}}{\cdot\text{N}} \equiv \text{O}:$

Азот имеет в свободных орбиталях меньше электронов, чем кислород, что приводит к хорошей устойчивости молекулы. NO устойчив к воздействию температур, но при 100°C разлагается:



NO единственный оксид, образующийся при непосредственном взаимодействии азота на кислород. Эта реакция проводится под действием электрической дуги и является обратимой.

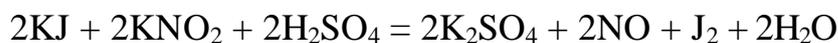
Равновесие достигается при 3000 °C.



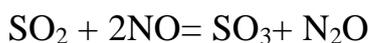
NO образуется, так же при окислении аммиака при добавлении катализаторов Pt и Rh:



В лаборатории NO получают на основе следующих реакций:



NO проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. SO<sub>2</sub> в присутствии оксида азота (II) окисляется до SO<sub>3</sub>:



NO с галогенами образует нитрозилгалогениды:

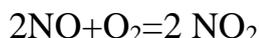


Образуется нитрозилхлорид (желтого цвета). Так же известны такие соединения, как нитрозилфторид (NOF) и нитрозидбромид (NOBr).

Под действием сильных окислителей ( $K_2Cr_2O_7$  va  $K_2Cr_2O_7$ ), NO окисляется до азотной кислоты:

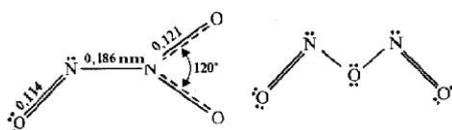


NO легко окисляется кислородом до  $NO_2$ :



NO в качестве лиганда образует различные комплексы.  $[Fe(NO)_4]$ ,  $[Fe(NO)_4I_2]$ ,  $[Co(NO)_4]$ . NO используется для получения азотной кислоты.

**Оксид азота (III)** - жидкость, голубоватого цвета, разлагается при  $3,5^\circ C$ . Устойчиво только при низких температурах.



**Рис.3.1.3. Структура молекулы оксида азота (III).**

В оксиде азота (III) валентные углы между связями O-N-O равны  $120^\circ$ . Длина связи N=O равна  $0,121$  нм, а длина связи N-N  $0,186$  нм, длина связи N-O  $0,114$  нм.

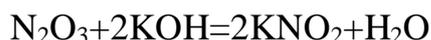
Оксид азота(III) получается из оксида азота (IV)  $NO_2$  и оксида азота (II) NO:



В лабораторных условиях  $N_2O_3$  получают действием серной кислоты на нитрит калия:



$N_2O_3$  (нитрит ангидрид) является оксидом азотистой кислоты  $HNO_2$ . При взаимодействии  $N_2O_3$  с щелочами образуются нитриты:



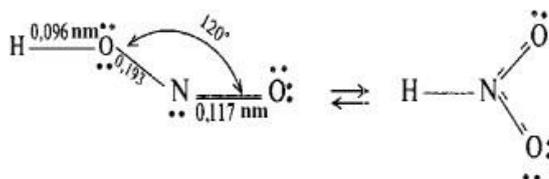
Нитриты получают путем разложения нитратов при высоких температурах, при этом выделяется и кислород:



В лаборатории  $N_2O_3$  получают действием оксида мышьяка (III) на азотную кислоту:

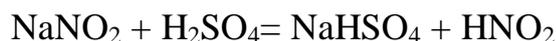


Центральный атом азота в азотистой кислоте имеет  $sp^2$  -гибридизацию (рис.3.1.4), угол в связи O-N-O равен  $120^\circ$ . Если длина связи N-O- равна  $0,117$  нм, то длина связи H-O -  $0,096$  нм:



**Рис.3.1.4. Структура молекулы азотистой кислоты.**

Азотистую кислоту получают путем воздействия серной кислоты на соли металлов:



Хотя азотистая кислота существует только в растворах, известны ее соли. Азотистая кислота является слабым электролитом  $K=7 \cdot 10^{-4}$ .

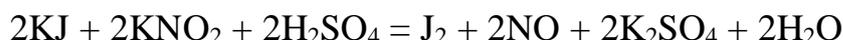
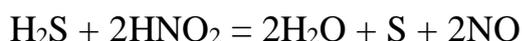
Она проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



Она вступает в реакцию диспропорционирования:



KJ, H<sub>2</sub>S восстанавливают азотистой кислотой до NO:



Под действием сильных окислителей нитриты проявляют восстановительные свойства и окисляются до нитратов:



Ион железа Fe<sup>2+</sup> - восстановитель, тогда как нитриты являются окислителями и восстанавливаются до NO:



Соли азотистой кислоты являются ядовитыми.

NaNO<sub>2</sub> применяют в медицине, как сосудорасширяющее средство при стенокардии.

**Оксид азота (IV) NO<sub>2</sub>** – газ бурого цвета, Ядовит! При охлаждении до 22,45°C NO<sub>2</sub> превращается в жидкость, далее при охлаждении становится желтовато-белым, затем бесцветным. При нагревании его цвет темнеет, при 140°C становится бурым.

NO<sub>2</sub> можно назвать смешанным оксидом, т.к. при растворении в воде он образует азотистую HNO<sub>2</sub> и азотную кислоту:



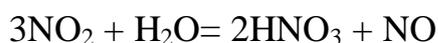
NO<sub>2</sub> в реакции с щелочами образует нитриты и нитраты:



HNO<sub>2</sub> является неустойчивой кислотой и при ее разложении образуется азотная кислота и оксид азота (II):



NO<sub>2</sub> реагирует и с горячей водой:



Если на оксид азота NO<sub>2</sub> воздействовать водой в присутствии кислорода, то образуется азотная кислота HNO<sub>3</sub>:



NO<sub>2</sub> является и окислителем, и восстановителем. Он окисляет углерод, азот, серу, водород и металлы:  $7\text{H}_2 + 2\text{NO}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$

В присутствии сильных окислителей Br<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> он является восстановителем:



Получение: Окисление NO кислородом:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

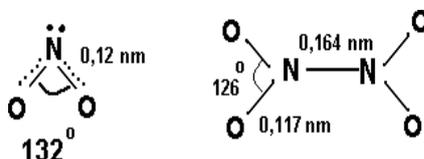
При разложении нитратов (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>):



Взаимодействием меди с разбавленной азотной кислотой:



NO<sub>2</sub> при температуре от -11,2°С до 140°С NO<sub>2</sub> и его димер (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) бывают в перемешанном состоянии. Молекула NO<sub>2</sub> обладает парамагнитными свойствами и имеет угловое строение. Молекула его димера имеет плоское строение. Как в жидком, так и в твердом состоянии димера бесцветен:



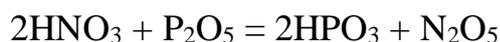
Если на оксид азота N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при давлении 5 мПа и температуре 75°С в водной среде воздействовать кислородом, то образуется конц. азотная кислота:



Если эту реакцию проводить в щелочной среде, то образуются нитраты:



**Оксид азота (V)** – бесцветное кристаллическое вещество, довольно гигроскопично (ангидрид азотной кислоты). Для получения N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на оксид фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> воздействуют азотной кислотой:



N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является ангидридом азотной кислоты и при растворении в воде образует ее кислота:



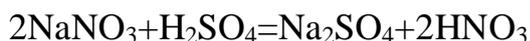
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – довольно неустойчивое вещество, уже при комнатной температуре разлагается на оксид азота и кислород:



### 3.1.5. Азотная кислота и ее соли

**Азотная кислота.** HNO<sub>3</sub>- жидкость желтоватого цвета, дымящиеся на воздухе. HNO<sub>3</sub> – сильная кислота. Темп. кип. 84 °С, а в твердое состояние переходит при -42°С. Конц. азотная кислота является 63 %. Встречается и 96% (δ=1,45 г/см<sup>3</sup>) кислота.

**Получение в лаборатории.** Получают путем воздействия на нитраты сильными кислотами:



**Получение в промышленности.** Главным сырьем для получения азотной кислоты являются аммиак и воздух:



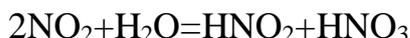
Окисление происходит при 900°C и в присутствии катализаторов Pt-Rh.

По другому способу вначале получают оксид азота (II), окисляют его до NO<sub>2</sub>.

Оксид азота(IV) затем растворяют в воде в присутствии кислорода:



Если оксид азота(IV) растворить в воде, то образуются две кислоты:



Азотная кислота в присутствии света и при высоких температурах разлагается:



Эта кислота смешивается с водой в любых соотношениях.

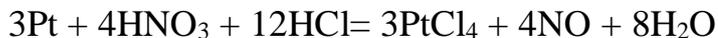
**Азотная кислота.** С восстановителями, концентрированная азотная кислота может вести себя по-разному. Она не реагирует с Fe, Al, Cr, Au и Pt. Но хорошо растворяет Cu, Ag, и Hg с образованием NO<sub>2</sub>. А с неметаллами Sn, As, P, В окисляется до кислот:



Окислительные свойства разбавленной азотной кислоты весьма сильны, в реакциях она восстанавливается до NO:

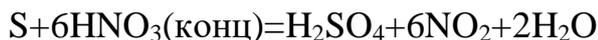


Платину растворяет только царская водка (3HCl·HNO<sub>3</sub>).



При реакциях азотной кислоты с металлами водород никогда не выделяется.

Если конц. азотной кислотой воздействовать на неметаллы, то она окисляется до кислоты соответствующего неметалла:



Фосфор разбавленная азотная кислота окисляет до ортофосфорной кислоты:



А углерод окисляет до CO<sub>2</sub>:  $3\text{C} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$

Нитраты – это твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Их еще называют **селитрами**. NaNO<sub>3</sub> – натриевая селитра, KNO<sub>3</sub> – калийная селитра, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – кальцинирования селитра, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – аммониевая селитра.

При добавлении серы и углерода к нитрату калия образуется порошок черного цвета. Это реакция взрыва черного пороха:



Из-за выделения большого количества тепла, происходит взрыв.

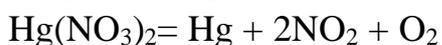
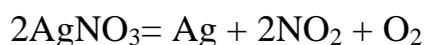
При разложении нитратов, образованных металлами, стоящими после магния в ряду напряжения металлов, образуется нитрит и кислород:



При разложении менее активных металлов, расположенных между Mg и Cu образуются соответствующие оксиды, кислород и оксид азота  $\text{NO}_2$ .



При разложении нитратов малоактивных металлов выделяется сам металл, оксид азота  $\text{NO}_2$  и кислород:



**Применение.** Азотная кислота является сырьем для получения нитратов, минеральных удобрений и селитры. В медицине неорганические и органические нитриты используют, как средство для расширения кровеносных сосудов. К ним относятся нитрит натрия, эринит, нитроглицерин. Нитрит натрия в составе разных препаратов назначают для расширения дыхательных путей при астме и других заболеваниях.

Хлорида аммония используется как мочегонное и отхаркивающее средство. Азотную кислоту иногда используют для прижигания бородавок.

**Азотные удобрения.** В качестве удобрения используют – нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Получают путем действия на гашеную известь азотной кислотой. Нитрат натрия –  $\text{NaNO}_3$  – чилийская селитра. В чистом виде встречается только в Чили. Калиевая селитра –  $\text{KNO}_3$  – индийская селитра. Получают искусственным путем: действием на нитрат натрия хлорида кальция. Нитрат аммония –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  тоже часто применяется.

### **ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ МЕТОД «Выбирай соперника».**

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

### Вопросы:

1. Какие элементы входят в 15 группу.
2. Отвечать на любой вопрос по теме.
3. Задать любой вопрос по теме.
4. Распространение азота в природе.
5. Получение азота в промышленности.
6. Написать уравнения реакций получения азота в лаборатории.
7. Кислоты азота.
8. Кислородные соединения азота.
9. Биологическое значение азота.
10. Получение кислот азота.
11. Химические свойства азота.
12. Водородные соединения азота.
13. Строение иона Аммония.
14. Гидролиз солей азота.
15. Разложение солей азота.

### Лабораторная работа №6. Элементы 15-й группы (пниктогены), азот и его соединения.

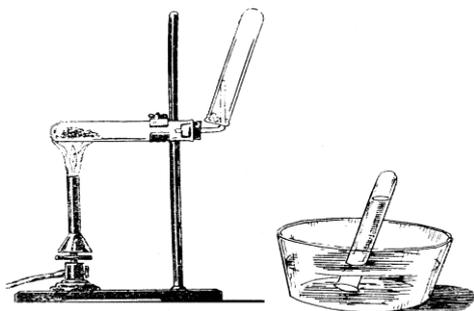
#### ОПЫТЫ

**Приборы и посуда:** прибор для получения азота и аммиака, штатив с лапкой, кристаллизатор, пробирки, капельная воронка, колбы, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашечка и тигель, изогнутые стеклянные трубки с пробкой, горелка, стеклянная палочка, лучинки, фильтровальная бумага, вата, лакмусовая бумага.

**Реактивы и материалы:** сухие вещества: азотистокислый натрий, хлорная известь, хлорид аммония, дихромат аммония, азотнокислый свинец, азотнокислый калий, цинк (гранулы), медные стружки.

**Растворы:** конц. растворы:  $\text{HCl}$  ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ );  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ );  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ); аммиака, хлорида аммония, 2 н растворы серной кислоты, соляной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия, хлорида аммония, 0,5 н растворы: перманганат калия, нитрит натрия, иодид калия, дихромат калия, бромная вода, синий лакмус, фенолфталеин.

### 1- Опыт. Получение и свойства азота.



**Рис.3.16. Прибор для получения азота.**

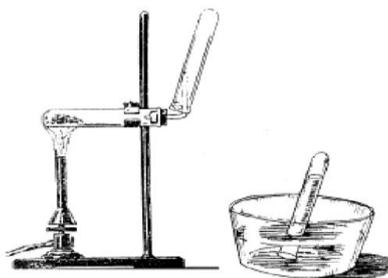
а) Собрать прибор по рис.3.16 и проверить на герметичность. В сухую пробирку положить примерно 1 гр. кристаллического нитрита натрия, осторожно по каплям прилить 1-2 мл концентрированного раствора хлорида аммония. Пригревать пробирку. Выделяющийся газ собрать в пробирку и проверить тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции.

б) собрать прибор по рис. 3.16 и в (1) пробирку положить немножко хлорной извести. В капельную воронку (2) налить концентрированный раствор аммиака и капать несколько капель в пробирку. Выделяющийся газ собрать в (3) пробирку. Азот поддерживает ли горение? Написать уравнение реакции и определить окислитель и восстановитель.

### 2-Опыт. Получение аммиака. Растворение аммиака в воде и взаимодействие с соляной кислотой.

а) собрать прибор по рис.3.17. В фарфоровой ступке тщательно перемещать в равных количествах хлорид аммония и гашеную известь до появления запаха аммиака. Полученную смесь всыпать в пробирку (1/3часть), затем закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Закрепить в штативе так, чтобы дно ее было несколько выше отверстия. Осторожно нагреть. В газоотводную трубку приложить сухую пробирку и собрать выделяющийся газ. Отверстие пробирки прикрывать ватой. Для проверки заполнилась или нет пробирка газом, необходимо поднести к пробирке смоченную соляной кислотой вату, если появляется белый дым, значит пробирка заполнилась газом. Написать уравнения реакции. Пробирку с аммиаком осторожно вынуть из газоотводной трубки и закрыть пробкой и оставить для следующих опытов с трубкой.

б) Пробирку с аммиаком, полученным в предыдущем опыте, опустить в кристаллизатор или фарфоровую чашечку с водой, под водой открыть пробирку и слегка покачать. Пробирка сразу наполнится с водой. Когда вода перестает подниматься закрыть пробирку пробкой под водой и вынуть из воды. Полученный раствор проверить лакмусовой бумагой или фенолфталеином. Написать уравнения реакции.



**Рис.3.17. Получение аммиака и его растворение.**

**3-опыт. Качественная реакция на ион аммония.**

В пробирку налить 5-6 капель раствора хлорида аммония и прилить 3-4 капли 2N раствора щелочи. Осторожно нагревать пробирку и поднести к отверстию пробирки смоченную водой индикаторную бумагу. Наблюдать изменение окраски бумаги. Выделяющий аммиак можно узнать и по запаху. Написать уравнения реакции.

**4-опыт. Разложение хлорида аммония**

В сухую пробирку положить несколько крупинок хлорида аммония и закрепить в штатив вертикально. Осторожно нагревать пробирку. Наблюдать происходящее. Обратите внимание на то, что на холодных стенках пробирки заново образуются белые кристаллики. После охлаждения в пробирку прилить дистиллированную воду. Как можно определить в растворе ион  $\text{Cl}^-$ ? Сделайте реакцию на ион  $\text{NH}_4^+$ . Написать уравнение реакций.

**5-опыт. Восстановительные свойства аммиака.**

а) восстановление брома.

В пробирку налить 5-6 капель бромной воды, добавить 2-3 капли 25 % раствора аммиака. Написать уравнение реакции, наблюдая обесцвечивание брома. Определить окислитель и восстановитель.

б) восстановление перманганата калия.

В пробирку налить 5-6 капель перманганата калия и добавить до обесцвечивания раствора 25 % раствор аммиака. Принимая во внимание, что в нейтральной и слабощелочной среде перманганат калия восстанавливается до оксида марганца (IV), написать уравнение реакции и уравнивать методом полуреакции.

**6-опыт. Получение оксидов азота (II) и (IV) и их свойства.**

а) собрать прибор по рис. 3.17. и кристаллизатор наполовину наполнить водой. (3) пробирку наполнить водой и поставить пробирку от дна кверху.

(1) в пробирку положить немножко медных стружек и (2) и через воронку налить разбавленной азотной кислоты ( $\rho=1,12 \text{ г/см}^3$ ). Осторожно капать кислоту на медь. (Если реакция не идет бурно, пробирку можно осторожно нагреть).

Когда реакция начнет идти бурно, газоотводную трубку введите в пробирку с водой. Наблюдается выделение газа. Когда 3/4 часть пробирки наполнится газом, закрыть пробирку пальцем под водой и быстро перевернуть пробирку. На 1-2 секунды открывать пробирку и наблюдать превращение бесцветного газа в бурый цвет. Написать уравнения реакций.

Закрыв пробирку с пальцем, сильно встряхните пробирку и наблюдайте растворение бурого газа. Опять откройте отверстие пробирки и наблюдайте превращения газа в бурый цвет. Опять растворите газ. Таким образом, растворяйте весь образованный газ  $\text{NO}_2$  и проверяйте среду образованного раствора лакмусовой бумагой. Написать уравнения реакций.

б) Взаимодействия меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

Взять 2 пробирки и в каждую бросить 2-3 стружки меди. В первую пробирку наливать 5-6 капель разбавленной азотной кислоты ( $\rho=1,12 \text{ г/см}^3$ ). Во вторую столько же концентрированной азотной кислоты ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ). Обе пробирки держите перед белым фоном. Наблюдайте выделение в первой пробирке бесцветного газа  $\text{NO}$ , а во второй- бурого газа  $\text{NO}_2$ . Написать уравнения реакции и определить окислитель и восстановитель.

#### **7-опыт. Окислительно-восстановительные свойства солей азотистой кислоты.**

а) Взаимодействие нитрита натрия с иодидом калия.

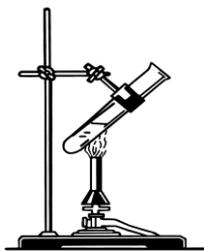
В пробирку налить 3-5 капель иодида калия и добавить 2-3 капли 2н серной кислоты. Взбалтывая содержимое пробирки, добавить по каплям раствор нитрита натрия. Наблюдать выделение йода. Чтобы доказать выделение йода, в раствор добавить раствор крахмального клейстера. Раствор окрашивается в синий цвет. Написать уравнения реакции и определить окислитель и восстановитель.

б) Взаимодействие нитрита натрия с перманганатом калия.

В пробирку налить 3-5 капель перманганата калия и добавить 1-2 капли 2н серной кислоты. Взбалтывая содержимое пробирки добавить по каплям раствор нитрита натрия. Наблюдая изменение окраски раствора, определить окислитель и восстановитель. Написать уравнения реакции.

д) Взаимодействие нитрита натрия с дихроматом калия.

В пробирку налить 3-5 капель перманганата калия и добавить 2-3 капли концентрированной ( $\rho= 1,84 \text{ г/см}^3$ ) серной кислоты. Взбалтывая содержимое пробирки, добавить по каплям раствор нитрита натрия. Наблюдая изменение окраски раствора, определить окислитель и восстановитель. Написать уравнения реакции.



### 8-опыт. Разложения солей азотной кислоты при нагревании.

(Опыт проводить в вытяжном шкафу!)

#### а) Разложение нитрата свинца

В пробирку всыпать немножко кристаллов нитрата свинца и закрепить пробирку как на рис.3.18. Осторожно нагревать пробирку.

Обратить внимание на выделение газа. Написать уравнение реакции и определить окислитель и восстановитель.

#### б) Разложение нитрата калия

В пробирку всыпать 1-1,5 г нитрата калия. Закрепить в штатив вертикально. Осторожно нагревать пробирку до расплавления соли. Обратить внимание на выделяющийся газ. Продолжить нагревание до прекращения выделения газа. К пробирке поднести тлеющую лучинку и увидеть горение лучинки.

Рис.3.18.

Прибор для получения газов.

Чтобы доказать, что при разложении нитрата калия образовался нитрит калия после охлаждения, содержимое пробирки растворить в воде и проверить восстановительные свойства. Прodelать опыты как на предыдущем опыте с подкисленными растворами иодида или перманганата калия. Написать уравнение термического разложения нитрата калия.

### *Вопросы и задание*

1. Написать реакции окисления аммиака с платиновым катализатором и без катализатора с кислородом.
2. Как можно получить из аммиака азотную кислоту? Написать уравнения реакций.
3. Написать уравнения реакций взаимодействия аммиака с хлором, бромом и перманганатом калия.
4. Какая соль аммония имеет значение в фармацевтике и как применяется?
5. Как можно получить оксид азота (III)?
6. Уравнять следующие уравнения реакций методом полуреакций:
  - a)  $\text{Co} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
  - b)  $\text{Co} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  - d)  $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
  - e)  $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
  - f)  $\text{S} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
  - g)  $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}$
7. Какой объем аммиака, с плотностью  $0,91\text{г/см}^3$  и воды нужно взять, чтобы приготовить 150мл 10% раствора?

8. Сколько соли и воды нужно взять, для получения 300 мл 0,5% раствора нитрита натрия? (Такой раствор применяется для расширения кровеносных сосудов)

9. Сколько граммов  $\text{HNO}_3$  образуется при взаимодействии 10 г  $\text{KNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ )?

10. Объяснить строение молекул азота и оксида азота (II) методом молекулярных орбиталей. Как влияет строение молекул на их реакционную способность?

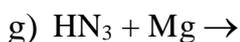
11. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде для следующих солей:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ;  $\text{NaNO}_2$                       Которая из них больше подвергается гидролизу?

12. Написать уравнения разложения следующих солей:

а)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; б)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ; в)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; д)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; е)  $\text{KNO}_3$ .

13. Какой объем 2 н раствора соляной кислоты нужно взять для нейтрализации 20 мл 8% раствора аммиака ( $\rho = 0,967 \text{ г/см}^3$ )?

14. Закончить и уравнивать следующие уравнения:



**Упражнения для самостоятельного решения:**

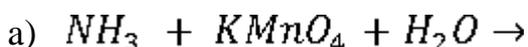
1. Объяснить причину сложного вступления в реакцию молекулярного азота методом молекулярных орбиталей и методом валентных связей.

2. В какие реакции вступает аммиак? Приведите примеры.

3. Напишите уравнения реакций получения в промышленности азота, аммиака и азотной кислоты

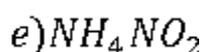
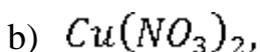
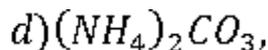
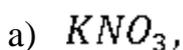
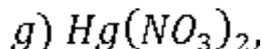
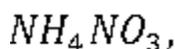
4. Напишите уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде для следующих солей:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{KNO}_2$

5. Закончить следующие реакции и уравнивать ионно-электронным (полуреакции) методом:



- b)  $N_2H_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$   
 c)  $NH_2OH + H_2SO_4 + FeSO_4 \rightarrow$   
 d)  $NH_2OH + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$   
 e)  $KNO_2 + CH_3COOH + KJ \rightarrow$   
 f)  $HNO_3 + HCl + Pt \rightarrow H_2[PtCl_6] + NO + \dots$   
 g)  $KNO_3 + Zn + KOH_{(конс)} \rightarrow NH_3 + \dots$

6. Написать уравнения разложения следующих солей:



7. Определите при нормальных условиях, объем выделяющего газа при взаимодействии 50 г хлорида аммония и 70 г гашеной извести.

8. Какой объем 2 н раствора соляной кислоты нужно взять для нейтрализации 20 мл 8% раствора аммиака ( $\rho = 0,967 \text{ г/см}^3$ )?

9. Оксид азота при взаимодействии с осажденной медью образуют Cu и O и  $N_2$ . Если образуется 0,7105 г CuO и 200 см<sup>3</sup> азота при н.у., определить формулу оксида вступившего в реакцию.

10. Сколько литров 2 н азотной кислоты можно приготовить из 0,5 л 68% ного раствора кислоты ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) ?

#### Обучающая задача и пример ее решения

Сколько сульфата аммония можно получить из 1 кг аммиака, и какой объем 60% ( $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ ) серной кислоты при этом расходуется?

**Дано:**  $m(NH_3) = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ гр}$

$M(NH_3) = 17 \text{ г/моль}$

$M(H_2SO_4) = 98 \text{ моль}$

$\rho(H_2SO_4) = 1,5 \text{ г/см}^3$

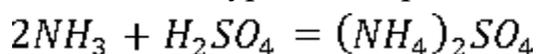
$M[(NH_4)_2SO_4] = 132 \text{ г/моль}$

$m[(NH_4)_2SO_4] = ?$

$V(H_2SO_4) = ?$

**Решение:**

1. Напишем уравнение реакции:



2. Определяем количественное соотношение реагирующих веществ: 2:1:1

3. Определяем количество реагирующих веществ по условию задачи:

$$n(NH_3) = \frac{1000г}{17г/моль} = 58,8 \text{ моль}$$

$$n[H_2SO_4] = n[(NH_4)_2SO_4] = \frac{58,8 \text{ моль}}{2} = 29,4 \text{ моль}$$

$$m[(NH_4)_2SO_4] = 29,4 \text{ моль} \cdot 132г/моль = 3880,8г$$

$$m[H_2SO_4] = 29,4 \text{ моль} \cdot \frac{98г}{\text{моль}} = 2881,2г$$

$$m[H_2SO_4] = 2881,2г / 0,6 = 4802г$$

$$V[H_2SO_4] = 4802г / 1,5г/мл = 3201,3 \text{ мл} = 3,201 \text{ л}$$

$$\text{Javob: } m[(NH_4)_2SO_4] = 3,88 \text{ кг}$$

$$V(H_2SO_4) = 3,201 \text{ л}$$

**Тесты**

**1-здание**

1. Определите сумму коэффициентов разложения бихромата аммония.

A) 13 B) 11 C) 10 D) 7 E) 6

2. Какая соль азотистоводородной кислоты может взорваться?

A) Au[N<sub>3</sub>]; Ag[N<sub>3</sub>] B) Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Cu[N<sub>3</sub>]  
C) Mg(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Co(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> D) Ag(N<sub>3</sub>); Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> E) K[N<sub>3</sub>]; Na[N<sub>3</sub>]

3. Определите коэффициент азота в данной реакции:



A)10 B)20 C)15 D)14 E)5

4. Какой газ выделяется при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с металлами?

A) N<sub>2</sub> B) N<sub>2</sub>O C) NO D) NO<sub>2</sub> E) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5. Покажите продукт реакции взаимодействия золота с царской водкой: А)

AuCl+NO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O B)Au(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+AuCl<sub>3</sub>+ NO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O C)AuCl<sub>3</sub>+NO+  
H<sub>2</sub>OD)Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cl<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O E) AuCl<sub>2</sub>+NO+ H<sub>2</sub>O

6. Какой объем 2 н раствора соляной кислоты нужно взять для нейтрализации 20 мл 8% раствора аммиака (ρ= 0,967 г/см<sup>3</sup>)?

A)16 B)20 C)36 D)46 E)58

7. На основе какой реакции образуется гидросиламин?

1) HNO<sub>2</sub>+6H= 2) NH<sub>2</sub>OH+6H= 3) HNO<sub>3</sub>+6H=



A)1    B)2    C)3    D)4    E)5

8. В каких целях используются азиды тяжелых металлов?

- A) как удобрения; B) для получения азотистоводородной кислоты;  
C) как детонатор;    D) для получения азота; E) в целях гидролиза.

9. Как меняется устойчивость гидридов элементов 15 группы.  $\text{NH}_3$   $\text{PH}_3$   
 $\text{AsH}_3$   $\text{SbH}_3$   $\text{BiH}_3$

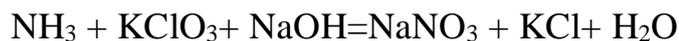
- A) слева на право устойчивость растет;    B) устойчивость меняется по максимуму; C) в этом ряду устойчивость падает;  
D) все соединения неустойчивы;      E)  $\text{SbH}_3$  более неустойчивы

10.  $\text{N}_2\text{O}$  в каких целях применяется в медицине?

- A) для получения азота; B) применяется с кислородом как обезболивающее;  
C) для возбуждения нервных систем;    D) как первое вещество для получения аммиака;      E) для получения азотной кислоты.

## 2-задание

1. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



A) 3:5:4    B) 3:8:10    C) 3:8:12    D) 3:4:6    E) 2:1:10

2. Какие вещества образуются при взаимодействии оксида азота (IV) со щелочью?

- A)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                       B)  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$       C)  $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$   
D)  $\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$       E)  $\text{HNO}_3$

3. Уравнять данную реакцию и поставить коэффициенты перед окислителем и восстановителем:



A) 4:5    B) 2:3    C) 5:4    D) 1:6    E) 2:5

4. Какие оксиды образуются при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с медью?

- A)  $\text{NO}_2$     B)  $\text{N}_2\text{O}$     C)  $\text{NO}$     D)  $\text{N}_2\text{O}_5$     E)  $\text{N}_2\text{O}_3$

5. Определить коэффициент продуктов:



A) 1:1:1    B) 2:1:2    C) 3:1:2    D) 3:2:2    E) 2:3:4

6. Какие вещества образуются при разложении  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ?

- 1)  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$     2)  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$     3)  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$     4)  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$     5)  $\text{N}_2 + \text{H}_2$

A) 1,2    B) 3,1    C) 3,4    D) 4,5    E) 2,3

7. Какое газообразное вещество образуется при каталитическом окислении аммиака?

- A)  $\text{NO}_2$     B)  $\text{N}_2$     C)  $\text{NO}$     D)  $\text{N}_2\text{H}_4$     E)  $\text{N}_2\text{O}_5$

8. Какой окислитель, в щелочной среде может окислять  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}_3^-$ ?

1)Cl<sub>2</sub> 2)KClO<sub>3</sub> 3)KNO<sub>2</sub> 4)J<sub>2</sub> 5)O<sub>2</sub> 6)Br<sub>2</sub> 7)KMnO<sub>4</sub>

A)1,2 B)2 C)3,4 D)6,7 E)1,2,3,6,7

9. Какая кислота образуется при растворении NO<sub>2</sub> в воде?

A)HNO<sub>2</sub> B)HNO<sub>3</sub> C) HNO<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> D) NO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> E)H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

10. Какие вещества образуются при взаимодействии концентрированной азотной кислоты со следующими неметаллами C, S, P, B, As?

A) CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

B) CO<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

C) CO<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>

D) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

E) CO<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 3-задание

1. Какие свойства проявляет азотистая кислота при окислительно-восстановительных реакциях?

1) слабая кислота; 2) сильная кислота; 3) окислитель;

4) восстановитель; 5) и окислитель и восстановитель.

A) 1,3 B) 2,4 C)2,5 D)1,4 E)1,5

2. Определите коэффициенты нитрита аммония и воды в данной реакции:



A)2,4 B)3,2 C)1,3 D)1,5 E)2,3

3. Покажите электронную конфигурацию иона N<sup>-3</sup>?

A)1s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>; B) 1s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>; C) 1s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>3d<sup>3</sup>; D) 1s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>3d<sup>4</sup>; E) 1s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>2d<sup>6</sup>

4. При взаимодействии с каким газом меняется цвет лакмусовой бумаги?

1) оксид азота (IV); 2) аммиак; 3) оксид азота (II); 4) оксид углерода(II).

A)1 B)2 C)3,4 D)1,2 E)1,3

5. Какие газы меняют цвет лакмусовой бумаги на синий цвет?

1) SO<sub>2</sub> 2) NO<sub>2</sub> 3) H<sub>2</sub>S 4)HCl 5) N<sub>2</sub>O 6)CO

A)1,2,3,4; B)3,4; C)4,5,6; D)5,6; E) ни какой.

6. Какая кислота соответствует P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>?

1)H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> ;2) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ;3)H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> ; 4) HPO<sub>3</sub> ; 5) H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ; 6)(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

A)1,2,3 B)2,3,4 C)1,2,4,5 D)3,4,5,6 E)2,4,5,6

7. Покажите продукт полного восстановления азотной кислоты:

1) оксид азота (IV); 2) азот; 3) оксид азота (I) ;

4) аммиак; 5) оксид азота (II); 6)ион аммония.

A)6 B)1,3,5 C)4 D)4,6 E)2

8. Рассчитайте массу одной молекулы азота.

A)14 B)28 C)4.65·10<sup>23</sup> D) 2.33·10<sup>23</sup> E) 1.33·10<sup>23</sup>

9. Какой цвет образуется при взаимодействии концентрированной HNO<sub>3</sub> с белком?

А) синий; В) зеленый; С) желтый; D)фиолетовый; Е)красный.

10. Рассчитайте массу одного атома азота.

А)  $24 \cdot 10^{23}$  В)  $16 \cdot 10^{23}$  С)  $2.32 \cdot 10^{23}$  D)  $4.66 \cdot 10^{23}$  Е)  $9 \cdot 10^{23}$

#### 4- задание

1. Сколько тонн цианамиды кальция можно получить из  $3600 \text{ м}^3$  азота?

А)8 В)2 С)6 D)12,9 Е)1.26

2. С какими веществами аммиак вступает в реакцию окисления?

1)  $\text{Cl}_2$  2)  $\text{HCl}$  3)  $\text{O}_2$  4)  $\text{HNO}_3$  5)  $\text{KClO}_3$  6)  $\text{NaOH}$  7)  $\text{J}_2$

А)1,2,6 В)1,6,4 С)1,3,5,7 D)6,7 Е)4,6,7

3. Какой объем аммиака выделяется при нормальных условиях при взаимодействии 2 л 0,5 Н раствора  $\text{NaOH}$  и хлорида аммония?

А)11.2 В)22.4 С)44.8 D)60 Е)80

4. Покажите продукты разложения данных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :

А)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ;  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ ;  $2\text{NH}_3 + \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

В)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}$ ;  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ ;  $\text{NH}_4\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$

С)  $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{N}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ ;  $\text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Д)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{N}_2 + \text{HCl}$ ;  $(\text{NH}_4)_3 + \text{PO}_5$

Е)  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ;  $\text{N}_2 + \text{HCl}$ ;  $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{PO}_5$

5. Сколько (т) азотной кислоты можно получить из 1 т аммиака, если производительность контактного аппарата равна 95%?

А) 6,4 В)36 С)3,2 D)64 Е)12,8

6. Определите гибридизацию и пространственное строение ионов  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ : 1)  $sp^2$ ; 2)  $sp^3$ ; 3)равносторонний треугольник

4) трехсторонняя пирамида; 5) тетраэдр.

А)1,3 и 2,5 В)1,4 и 2,4 С)1,4 и 2,5 D)1,5 и 2,5 Е)2,4 и 2,5

7. Покажите число донорно - акцепторных связей в данном ряду:

1) оксид азота (V); 2) оксид углерода (II) ; 3)сульфат

тетрааммин меди(II); 4)желтая кровяная соль.

А)4,3,2,1 В)2,1,4,3 С)2,1,4,6 D)1,2,4,5 Е)3,2,1,6

8. Покажите продукты реакции:  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} =$

А)  $\text{AuNO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; В)  $\text{N}_2 + \text{Au}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;

С)  $\text{NO}_2 + \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; D)  $\text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ; Е)  $\text{N}_2 + \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

9. Определите реакцию получения в лабораторных условиях  $\text{NH}_3$ :

1)  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2 = 4\text{NH}_3$ ; 2)  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$

3)  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

4)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

5)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = 3\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_3\text{PO}_2$

А)1 В)2,4 С)3,4 D)5 Е)2,4,5

10. Какой оксид азота образуется при взаимодействии азота с кислородом?

- A)  $\text{NO}_2$       B)  $\text{N}_2\text{O}_5$       C)  $\text{N}_2\text{O}_3$       D)  $\text{NO}$       E)  $\text{N}_2\text{O}$

### 5-здание

1. Какая связь образуется при соединении иона  $\text{H}^+$  с молекулой аммиака?

- A) ионная; B) неполярная ковалентная; C) полярная ковалентная; D) металлическая; E) водородная.

2. Покажите продукт окисления аммиака кислородом при Pt катализаторе:

- A)  $\text{NO}_2$     B)  $\text{N}_2\text{O}_3$     C)  $\text{NO}$     D)  $\text{N}_2\text{O}$     E)  $\text{N}_2$

3. Покажите продукт окисления аммиака с оксидом меди(II):

- 1)  $\text{N}_2$     2)  $\text{NO}$     3)  $\text{Cu}$     4)  $\text{H}_2\text{O}$     5)  $\text{Cu}_2\text{O}$     6)  $\text{NO}_2$

- A) 2,3,4    B) 1,5,6    C) 1,3,4    D) 5,1,4    E) 3,2,6,4

4. Определите строение иона  $\text{NH}_4^+$  и тип гибридизации центрального атома:

- A) Треугольное,  $sp^2$ ; B) тетраэдр,  $sp^2$ ; C) тетраэдр,  $sp^3$ ;

- D) тригональное- пирамидальное  $sp^2$ ; E) тетраэдр,  $sp^3d$

5. Покажите продукты разложения солей аммония:



- 1)  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$       2)  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$       3)  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_2$

- 4)  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$     5)  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$       6)  $\text{N}_2 + \text{H}_2$

- 7)  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$       8)  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

- A) 1,3,6    B) 2,3,4    C) 6,7,8    D) 3,6,5    E) 4,5,7

6. Определите степень окисления азота в  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Какие свойства проявляет гидразин в окислительно-восстановительных реакциях?

- A) с.о. +2: окислитель;    B) с.о. -2: восстановитель;

- C) с.о. -2: окислитель и восстановитель;    D) с.о. +2: восстановитель

- E) с.о. -1: окислитель и восстановитель

7. Покажите продукты горения гидразина:

- A)  $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ;    B)  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ;    C)  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;    D)  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;    E)  $\text{NH}_3$

8. Определите коэффициенты реакции взаимодействия перманганата калия с гидразином:  $\text{KMnO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{N}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- A) 3:2:1:8;    B) 5:3:2:4;    C) 4:5:2:16;    D) 2:4:4:16;    E) 5:4:8:16

9. При взаимодействии 10 гр амальгамы натрия с водой образовалась щелочь. Для нейтрализации полученного раствора ушло 50 мл 0,5 н раствора соляной кислоты. Определите массовую долю натрия в амальгаме.

- A) 15    B) 10,2    C) 5,75    D) 25    E) 20

10. Сколько алюминия нужно взять для получения при н.у. 3 л аммиака?

- A) 22    B) 16    C) 3.2    D) 5.49    E) 10.2

## Лабораторная работа №7. Соединения фосфора, и их свойства.

### 3.2.1. Фосфор

Фосфор является широко распространенным элементом, он составляет 0,04 % земного шара. В природе в свободном состоянии не встречается, т.к. быстро окисляется. В природе фосфор встречается в виде минерала апатита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  или  $\text{CaCl}_2$  и фосфорита  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и других примесей.  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$  - хлор апатиты. Фосфориты и апатиты применяют в виде сырья для получения фосфорных минеральных удобрений. Апатиты широко распространены на полуострове Кола, Урале, Каратау, в Центральной Азии.

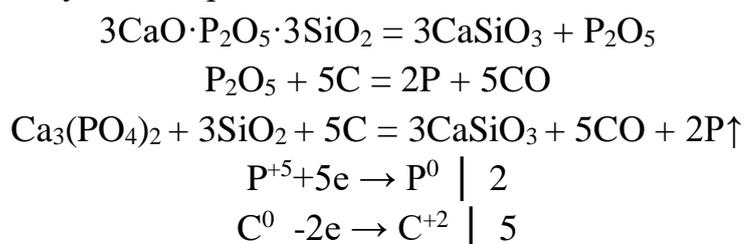
Фосфор очень важный элемент для организма: содержится в крови, нервной и костной системах. Фосфор в больших количествах содержится в костях животных в виде  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , при сгорании костей все органические вещества сгорают и остаются только неорганические вещества ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Общее содержание фосфора в человеческом организме составляет 4,0 %.

Впервые свободный фосфор был получен в 1669 гамбургским алхимиком Брандом.

Фосфор имеет один природный изотоп:  $^{15}_{31}\text{P}$ . Но получены и искусственные изотопы фосфора.

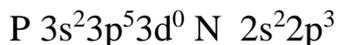
**Получение.** В настоящее время фосфор получают из фосфата кальция. Для этого фосфат кальция вместе с песком и углем нагревают без доступа воздуха в электрических печах.

При этом идет следующий процесс:



Выделяющиеся пары фосфора задерживаются с водой.

**Физические свойства.** По числу электронов фосфор можно считать аналогом азота.



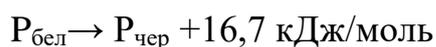
Но фосфор является элементом 3 периода, а 3d орбитали играют важную роль для перехода электронов в неспаренное состояние. Для фосфора характерны  $sp^3d^2$ ,  $sp^3d^1$ ,  $sp^3$  гибридные связи.

Максимальное координационное число фосфора и его аллотропических соединений является 6. Атомы фосфора бывают двухатомными  $\text{P}_2$ , четырехатомными  $\text{P}_4$  или полимерными  $\text{P}_n$ . Молекула  $\text{P}_2$  может существовать при температуре 1000°C. Энергия связи  $\text{P}_2$  очень высока (450 кДж/моль), молекула распадается на атомы при 2000°C.

**Белый фосфор.** В жидком состоянии при температуре ниже 1000°C более устойчива молекула P<sub>4</sub>, которая имеет тетраэдрическую конфигурацию. При конденсации паров фосфора образуется белый фосфор ( $\delta=1,8 \text{ g/sm}^3$ ). Он имеет молекулярную кристаллическую решетку, на концах которой расположены молекулы P<sub>4</sub>.

Белый фосфор – белое аморфное вещество. Оно легко переходит в жидкость. И в жидком и в твердом состоянии имеет структуру P<sub>4</sub>. При 44°C переходит в жидкое состояние, темп. кип. 275°C, становится летучей, растворяется в CS<sub>2</sub> и в других органических растворителях. Белый фосфор очень ядовит! (0,1 г смертельная доза для человека).

При хранении под водой желтеет. Фосфор имеет чесночный запах. Связи в молекуле P<sub>4</sub> легко разрываются (200 кДж/моль). Поэтому белый фосфор весьма активен, и при длительном нагревании переходит в полимерное состояние. Самыми устойчивыми считаются красный и черный фосфор. Черный фосфор напоминает графит ( $d=2,7\text{g/sm}^3$ ), его можно получить при нагревании до 200°C и давлении 1200 атм.



**Красный фосфор.** Красный фосфор образуется при длительном нагревании при 400°C из белого фосфора. При охлаждении красный фосфор превращается в белый. Красный фосфор имеет несколько модификаций, но они до конца не изучены. Это полимерные вещества, соединенные между собой пирамидально. Красный фосфор имеет разные свойства в зависимости от способов получения. Например, плотность фосфора рана 2,0-2,4 г/см<sup>3</sup>, темп. плав. 585-600°C – это вещество темно-красного цвета, изменяющийся до фиолетового. Для того, чтобы красный фосфор перешел в раствор надо разорвать связи в полимерной модификации. Поэтому полимерные соединения не растворяются в растворителях и обладают высокой температурой сжижения. Поэтому при конденсации паров фосфора образуется не красный, а белый фосфор.

**Черный фосфор.** Черный фосфор образуется при длительном воздействии на белый фосфор температуры и давления. Черный фосфор не растворяется даже в CS<sub>2</sub>. Но проводит электрический ток. Красный и черный фосфор химически более устойчивы.

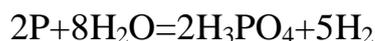
Если белый фосфор при 50<sup>0</sup> С самовоспламеняется, то красный- при 250°C, черный фосфор- при 400°C.

В отличие от белого фосфора полимерные соединения не ядовиты.

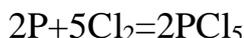
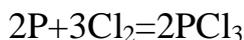
**Химические свойства.** Порошкообразный белый фосфор горит при обычной температуре:



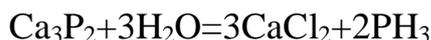
Химическая активность красного и черного фосфора мала. При 600°C фосфор взаимодействует с парами воды:



Фосфор реагирует с хлором при н.у.:



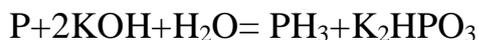
Фосфор с водородом напрямую не взаимодействует. Фосфин ( $PH_3$ ) получают из фосфидов гидролизом с водой или воздействием соляной кислоты:



При действии разбавленной  $HNO_3$  на фосфор образуется  $H_3PO_4$ :



При взаимодействии фосфора с щелочами образуется фосфин и соли фосфористой кислоты:

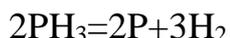


**Фосфи́ды.** При высоких температурах фосфор окисляет все металлы, а сам восстанавливается до фосфидов:  $3Mg+2P=Mg_3P_2$

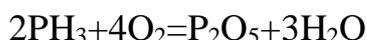
Фосфид магния,  $Na_3P$ ,  $K_3P$  и  $Na_3P$ - это своеобразные соединения с ионо-ковалентной связью. Они легко разлагаются под действием воды и кислот.

Фосфи́ды d-элементов весьма разнообразны  $MeP$ ,  $Me_2P$ ,  $Me_3P$ . Они образуют связи по типу металлических. Эти вещества инертны, проводят электрический ток или являются полупроводниками.

**Водородные соединения фосфора.**  $PH_3$  –фосфин- газообразное вещество, с запахом чеснока (темп. кип.  $-85^\circ C$ ). Строение молекулы пирамидальное, как у аммиака. Весьма неустойчив и разлагается при нагревании:



При высокой температуре  $PH_3$  горит до образования  $P_2O_5$ :



Сильные окислители окисляют фосфин до ортофосфорной кислоты:



Основные свойства у фосфина выражены слабее, чем у аммиака:



Известны соединения типа  $PH_4ClO_4$ ,  $PH_4Cl$

Еще получен дифосфин – бесцветная жидкость. Закипает при  $65^\circ C$ , кристаллизуется при  $-99^\circ C$ . При длительном хранении переходит в желтое вещество  $P_2H_6$  (твердое вещество) и выделяется газ  $PH_3$ .

**Сульфиды.** Известен ряд сульфидов состава  $P_xS_y$  ( $x=3,4$  и  $y=3,5,7,10$ ). Например,  $P_4S_3$  (темп. кип.  $408^\circ C$ ) – это соединение желтого цвета. Так же получены соединения:  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$ ,  $P_4S_{10}$ . Эти сульфиды применяют в спичечной промышленности.

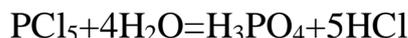
**Галогениды фосфора.**  $\text{PCl}_3$  – бесцветная жидкость (темп. кип.  $74,1^\circ\text{C}$ ). Она полностью гидролизуется в воде и образует фосфористую кислоту и  $\text{HCl}$ :



$\text{PCl}_5$  – твердое вещество, имеет тригонально-бипириимидальное строение. Оно так же взаимодействует с водой:



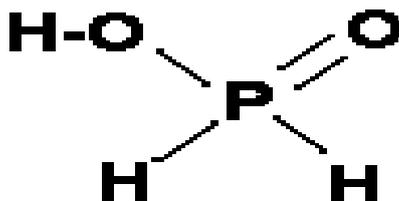
В избытке воды образуется ортофосфорная кислота:



$\text{PF}_5$  и  $\text{PF}_3$  – газообразные вещества.  $\text{PBr}_3$  – твердое соединение желтого цвета.  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$  широко используются в органическом синтезе.

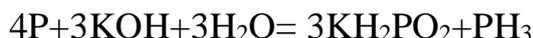
### 3.2.2. Оксиды и кислоты фосфора

**Соединения фосфора (I).** К ряду соединений фосфора (I) относят  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (фосфорноватистая кислота).  $\text{H}_3\text{PO}_2$  – бесцветные кристаллы (темп. пл.  $26,5^\circ\text{C}$ ), хорошо растворимое вещество. Графическая формула:



Является сильным электролитом и одноосновной кислотой ( $K=7,9 \cdot 10^{-2}$ ). Соли фосфорноватистой кислоты ( $\text{KH}_2\text{PO}_3$ ) сильные восстановители.

Фосфор реагирует с раствором щелочи при нагревании и образуются соли фосфорноватистой кислоты:



При нагревании идет реакция диспропорционирования:



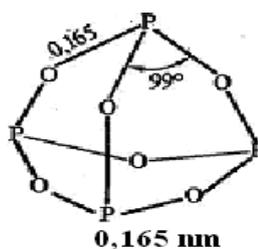
В присутствии сильных окислителей фосфорноватистая кислота окисляется до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



В присутствии восстановителей фосфорноватистая кислота является окислителем и восстанавливается до фосфина:



**Соединения фосфора (III).** Фосфит ангидрид-  $\text{P}_2\text{O}_3$  – белое кристаллическое вещество (темп. пл.  $23,8^\circ\text{C}$ ).  $\text{P}_2\text{O}_3$  ядовитое и летучее вещество. Его молекулярная кристаллическая решетка подобна  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Углы между O-P-O равны  $99^\circ$ , каждый атом фосфора подсоединен через атом кислорода (рис.3.19):



**Рис. 3.19. Структура молекулы оксида фосфора (III).**

При температуре выше 200°C происходит разложение:



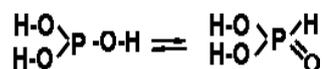
$P_2O_3$  – восстановитель. Он легко окисляется  $O_2$ ,  $S$ ,  $Cl_2$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $Na_2O_2$  и другими окислителями:



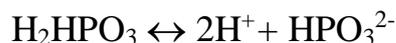
Растворяясь в воде образует фосфористую кислоту.  $H_3PO_3$  – кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде (темп. пл. 73,6°C):



Она имеет два таутомерных изомера:

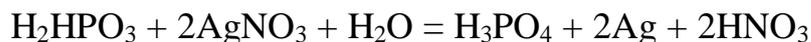


Относится к электролиту средней силы:

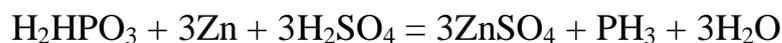


Существует два вида солей фосфористой кислоты ( $K_1=1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2=6,3 \cdot 10^{-7}$ ) однозамещенные –  $NaH_2PO_3$  и двух замещенные –  $Na_2HPO_3$ . Но неизвестны трехзамещенные соли.

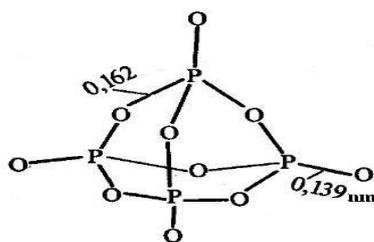
Фосфористая кислота является окислителем и восстановителем. Сильные окислители, такие как галогены, кислород, ионы металлов окисляют фосфористую кислоту до ортофосфорной:



Под действием сильных восстановителей (щелочных металлов, цинка, магния) фосфористая кислота восстанавливается до фосфина:



**Соединения фосфора (V).**  $P_2O_5$  – белое кристаллическое вещество. Оно легко испаряется (температура испарения 359 °C), и образует молекулярную кристаллическую решетку  $P_4O_{10}$ (рис.3.20).



**Рис 3.20. Структура молекулы оксида фосфора (V).**

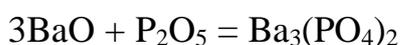
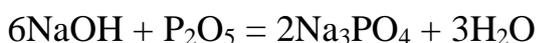
Длина связи P-O- 0,162 нм, длина связи P=O короче и равна 0,139 нм (44-рис.). Известно полимерное соединение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Которое имеет высокую темп. пл. 580°C. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> интенсивно реагирует с водой образуя ортофосфорную кислоту. Его используют для осушения газов. Если оксид фосфора (V) реагирует с холодной водой, то образуется метафосфорная кислота:



При взаимодействии P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с более горячей водой, то образуется пиродифосфорная кислота: P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> + 4H<sub>2</sub>O = 2H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

При взаимодействии P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с кипяченной водой, образуется ортофосфорная кислота: P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> + 6H<sub>2</sub>O = 4H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с основаниями и основными оксидами образует соли ортофосфорной кислоты.



P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образуется при горении фосфора на воздухе.

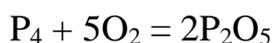
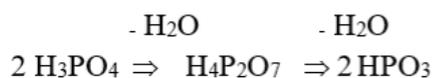
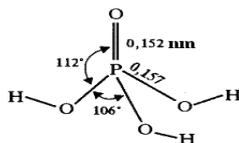


Схема перехода орто-, пиро-, мета- кислот друг в друга:



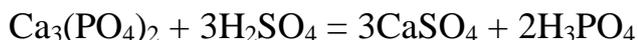
Растворы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – с малым количеством воды сиропообразная жидкость. Качественная реакция на мета-, орто-, пирокислоты проводится с нитратом серебра AgNO<sub>3</sub>. Метафосфорная кислота с Ag<sup>+</sup> образует белый осадок. Метафосфорная кислота является полимерным соединением (HPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> x=2,3,6. В отличие от орто- пиро- фосфорных кислот, метафосфорная кислота способна осаждать белки, благодаря ее полимерному характеру. Пиродифосфорная кислота образует белый осадок Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Но не обладает свойством осаждать белок.

Ортофосфорная кислота с AgNO<sub>3</sub> образует желтый осадок. Константы диссоциации равны (K<sub>1</sub>=7,52\*10<sup>-3</sup>, K<sub>2</sub>=6,31\*10<sup>-8</sup>, K<sub>3</sub>=1,26\*10<sup>-12</sup>). Имеются кислые и средние соли: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Строение молекулы ортофосфорной кислоты (рис.3.21). Центральный атом фосфора имеет sp<sup>3</sup> гибридизацию. Длина связи P-O равна 0,157 нм, а длина P=O - 0,152 нм, валентный угол между O-P-O равен 106 °С.



**Рис.3.21. Строение молекулы ортофосфорной кислоты.**

В промышленности ортофосфорную кислоту получают разложением фосфата кальция в присутствии серной кислоты. При этом образуется 85%, сиропообразная ортофосфорная кислота.:



Этот способ называется экстракционным. Образовавшуюся кислоту отделяют от сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  растворением с помощью воды.

Для получения термической фосфорной кислоты сначала из фосфата кальция получают фосфор, затем оксид фосфора (V), затем и саму фосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

В лаборатории  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получают взаимодействием фосфора с 30% азотной кислотой:



Метафосфорная кислота имеет полимерное строение  $(\text{HPO}_3)_n$ . Эта кислота стекловидное вещество, в растворе образуется гель. Ей соответствуют соли



Пирофосфорная или дифосфорная кислота получается при нагревании ортофосфорной кислоты до  $260^\circ\text{C}$ :



По виду того, что пирофосфорная кислота имеет мягкую стекловидную консистенцию, она хорошо растворима в воде. К кислоте относятся средние и кислые соли:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ .

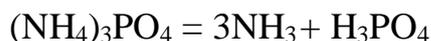
Соли ортофосфорной кислоты, содержащие ионы калия, натрия и щелочных металлов, ионов аммония хорошо растворимы в воде. Если соль содержит ионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и др.), то эти соли плохо растворимы в воде. При нагревании дигидроортофосфатов образуются метафосфаты:



А при нагревании гидрофосфатов образуются дифосфаты или пирофосфаты:



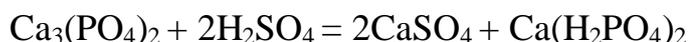
При нагревании гидрофосфатов образуются аммиак и кислота:



Химически очищенная ортофосфорная кислота применяется в медицине, пищевой промышленности, для приготовления искусственных дрожжей и холодных напитков. Соли ортофосфорной кислоты широко применяются для очистки воды.

**Производство удобрений.** Соли фосфорной кислоты широко применяются в сельском хозяйстве. Фосфор входит в состав белков. Растения фосфор извлекают из земли в виде растворенных в воде солей. В земле содержание солей фосфора мало. Для улучшения плодородности земли в нее вносят

фосфорные удобрения. Природные фосфориты и апатиты  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  мало растворимы в воде. Их измельчают и вносят в землю в виде костной муки. Там они превращаются в кислые соли. Для получения суперфосфата на толченый фосфорит действуют серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



При этом образуется гипс и хорошо растворимый дигидрофосфат кальция, которого называют «**простым суперфосфатом**».

При взаимодействии ортофосфорной кислоты фосфатом кальция и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  :



В большом количестве применяется фосфат аммония (**триаммофос**)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

**Набиев М.Н. (1915-1995)** – академик АН Узбекистана, доктор химических наук, профессор. Он первым предложил способ обработки фосфата кальция азотной кислотой. Принимал участие в разработках по улучшению качества суперфосфата. Он являлся основателем производства фосфатных, азотных, комплексных удобрений в Узбекистане. В области создания новых удобрений работают узбекские ученые Намазов Ш.С., Тухтаев С.С. Их разработки применяются в различных заводах Республики.

В настоящее время на Чирчикском электрохимическом комбинате производится аммиачная селитра, водород, аммиак, азот, азотная кислота и карбамиды. Удобрения производят на различных заводах Узбекистана: «Навои азот» в Навои, Самаркандском суперфосфатном заводе, химическом заводе в Алмалыке основанном на производстве азотных и фосфорных удобрений.

**Применение фосфора и его соединений в медицине.** Органические соединения, содержащие фосфор, участвуют в важных биохимических процессах. Фосфор участвует в обмене веществ в тканях мозга. Фермент фосфорилаза регулирует гидролиз и синтез полисахаридов в мозгу. Так же фосфоридные нуклеотиды играют основную роль в окислении углеводов в тканях мозга. Молекулы ДНК и РНК связаны между собой остатками фосфорной кислоты. Так что фосфор имеет очень важное значение в работе всего организма. Дигидрофосфат натрия в медицине применяется при повышенной кислотности желудка. Он входит в состав препарата уродан.

## ОПЫТЫ

**Приборы и посуда:** штатив с лапкой, кристаллизатор, пробирки, капельная воронка, колбы, химический стакан, воронка, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашечка и тигель, горелка, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, вата, пинцет, асбестовая сетка, красная и синяя лакмусовая бумага.

**Реактивы и материалы:** сухие вещества: белый и красный фосфор, сероуглерод, фосфид кальция, карбонат натрия, дигидрофосфат натрия, гидрофосфат натрия, фосфат натрия.

**Растворы:** конц.растворы:  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ); 1н раствор соляной кислоты, 2 н растворы азотной кислоты, молибдат аммония, дигидрофосфат, гидрофосфат, фосфат, метафосфат и пирофосфаты натрия, хлорид бария, хлорид кальция, железо трех хлористое, сульфат алюминия, ацетат натрия, нитрат серебра.

### Правила работы с белым фосфором

Белый фосфор очень ядовитый и легковоспламеняющееся вещество (при  $40^\circ\text{C}$  воспламеняется). При ожоге белым фосфором образуется болезненная, труднозаживающая язва. Поэтому при работе с белым фосфором нужно соблюдать следующее условия:

1. Белый фосфор надо сохранять под водой;
2. Не трогать руками, брать пинцетом; если надо, то режьте белый фосфор в фарфоровой ступке или толстостенной стеклянной посуде под водой;
3. Быстро с фильтровальной бумагой высушите кусочек фосфора;
4. Если фосфор воспламенится, то тушите его, засыпая песком или заливая водой;
5. Если фосфор воспламенится на руке или на теле, то его надо гасить, закрывая полотенцем: сразу промыть обожженное место 10% раствором перманганата калия, нитратом серебра или сульфатом меди. Сделать обычную перевязку и обратиться к врачу.
6. Не ронять на пол. Если уронили- немедленно соберите и положите под воду.

### 1-опыт. Сублимация красного фосфора

(Опыт проводить в вытяжном шкафу)

В пробирку положить немножко красного фосфора и закрыть отверстие пробирки ватой. Закрепить пробирку в штатив горизонтально. Осторожно нагревать, следя, чтобы пары фосфора не загорелись. Наблюдать появление налета белого фосфора на холодных частях пробирки. Отвести пробирку в темное место и наблюдать свечение белого фосфора.

## **2-опыт. Растворение белого фосфора в сульфиде углерода и его свойства**

В пробирку налить 1 мл сероуглерода и положить осторожно высушенный маленький кусочек белого фосфора. Осторожно взбалтывая наблюдать полное растворение фосфора (раствор долго держать нельзя). На поверхность жеста положить фильтровальную бумагу и смочить свежим приготовленным раствором фосфора в сероуглероде. Держа щипцами махать бумагу, чтобы она высохла. Наблюдайте, горение синим пламенем бумаги, с оставшимся, на ней порошком фосфора, после испарения сероуглерода. Написать уравнение реакции.

## **3-опыт. Получение фосфина и его горение на воздухе**

(Опыт проводить в вытяжном шкафу)

В фарфоровый тигель налить 15-20 капель 4 н раствор соляной кислоты и положить 2-3 кристаллика фосфида кальция. Будьте осторожны! Фосфид кальция и образующийся фосфин очень ядовиты. Наблюдайте горение выделяющего газа. Написать уравнения реакций.

## **4-опыт. Получение мета- и ортофосфорных кислот**

(Опыт проводить в вытяжном шкафу)

### **а) Фосфорный ангидрид. Получение метафосфорной кислоты**

Положите в фарфоровую чашку 0,4-0,5 г красного фосфора и поставьте ее на асбестовую сетку. Над чашкой на расстоянии примерно 0,5 см от сетки укрепите сухую воронку. Зажгите фосфор накаленной стеклянной палочкой. На стенках воронки осаждается белое кристаллическое вещество - оксид фосфора (V). Написать уравнения реакций.

Смыть дистиллированной водой образованный оксид со стенок воронки в чистый химический стакан. Когда раствор становится прозрачным, отлить немножко в другую пробирку. Нейтрализовать раствором соды до слабокислой реакции (по изменению цвета лакмусовой бумаги) и капать раствор нитрата серебра. Наблюдать выпадение белого осадка  $\text{AgPO}_3$ . написать уравнение реакции.

### **б) получение ортофосфорной кислоты из метафосфорной кислоты**

Из полученной (4 а) опыте) метафосфорной кислоты 2-3 мл перелить в стакан. Прилить 10-15 мл воды, 2 мл концентрированной азотной ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ) кислоты. Прокипятить 8-10 минут (время от времени доливая воды). Полученный раствор нейтрализовать до слабокислой реакции (раствором соды). Прodelать качественную реакцию на ион ортофосфата (5- опыт);

### с) получение ортофосфорной кислоты из фосфора

В пробирку положить немножко красного фосфора и налить 8-10 капель концентрированной азотной кислоты. Пробирку закрепить с наклоном и медленно нагревать до выделения газа. После выделения газа, прекратить нагревание и наблюдать протекание реакции. Написать уравнение реакции и определить окислитель и восстановитель. Прodelать качественную реакцию на ион ортофосфата (5- опыт);

### 5-опыт. Качественные реакции на ион ортофосфата

а) Налить в пробирку 5-7 капель раствора гидрофосфата натрия и прилить капельно раствор нитрата серебра. Образуется желтый осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . На осадок добавить азотную кислоту и наблюдать растворение осадка. Написать уравнение реакции.

б) В раствор молибдата аммония, подкисленного азотной кислотой добавить ортофосфорную кислоту или раствор ее соли. Смесь нагревать. Наблюдать выпадение желтого кристаллического осадка- фосфорно молибдата аммония. Реакция протекает по следующему уравнению:



с) Взять две пробирки. В первую пробирку налить 5-8 капель метафосфата натрия, во вторую столько же раствора пирофосфата натрия. В обе пробирки добавить по 8-10 капель нитрата серебра и взболтать.

Наблюдать выпадения в двух пробирках белого осадка-  $\text{AgPO}_3$  и  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Написать уравнение реакции.

### 6-опыт. Получение труднорастворимых солей ортофосфорной кислоты

#### а) получение гидрофосфата бария

В пробирку налить 6-8 капель раствора хлорида бария и прилить 4-5 капель раствора гидрофосфата натрия. Взбалтывая пробирку, наблюдать и обратить внимание на цвет выпавшего осадка. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

#### б) Получение фосфатов алюминия и железа

Взять 2 пробирки. Налить по 6-8 капель в первую- раствор хлорида железа (III), во вторую раствор сульфата алюминия. И в каждую пробирку добавить по 3-4 капли раствора ацетата натрия и столько же гидрофосфата натрия. Обратить внимание на цвет выпадающих осадков. Принимая во внимание растворение фосфатов железа и алюминия в минеральных кислотах и не растворение в уксусной кислоте, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

## 7-опыт. Разложение солей ортофосфорной кислоты

### а) разложение дигидрофосфата натрия

Взять две сухие пробирки и в каждую всыпать по 3-4 кристаллика дигидрофосфата натрия. Одну пробирку оставить для сравнения, а другую закрепить в штативе в вертикальном положении и нагревать 5-6 мин. После охлаждения в обе пробирки добавить по 1 мл дистиллированной воды и растворить кристаллы. В каждую пробирку добавить по 3-4 капли раствора нитрата серебра. Обратить внимание на цвета выпадавших осадков. Из-за того, что при разложении дигидрофосфатов образуются соли метафосфорной кислоты во второй пробирке образуется белый осадок- $\text{AgPO}_3$ , в первой пробирке выпадает желтый осадок-  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### б) разложение гидрофосфата натрия

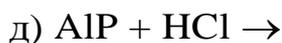
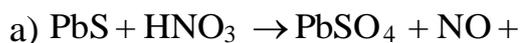
Проделать точно такую же реакцию как в пункте (а) с гидрофосфатом натрия. Обратить внимания на цвет осадков после добавления нитрата серебра. Учитывая, что при разложении гидрофосфатов образуются пирофосфаты, напишите уравнении реакций в молекулярном и ионном виде.

## 8-опыт. Гидролиз солей ортофосфорной кислоты

В отдельные пробирки налить по 5-6 капель растворов дигидрофосфата натрия, гидрофосфата натрия, ортофосфата натрия. Проверить рН среды раствора в каждой пробирке помощью синей лакмусовой бумаги. Объяснить увиденноеи написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

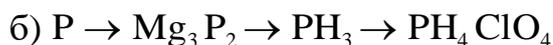
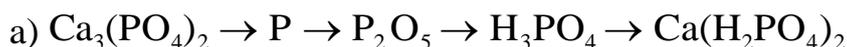
### *Вопросы и задание*

1. Написать структурную формулу мета-, орто-, и пирофосфорных кислот.
2. Написать уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PI}_3$ .
3. Способы получения ортофосфорной кислоты. Написать уравнении реакций.
4. При горении 3 гр фосфора образуется 6,8 гр оксида. Плотность по воздуху, полученного газа равна 9,8. Определить формулу оксида.
5. Какие фосфорные удобрения знаете? Напишите уравнения реакций их получения.
6. Какие препараты содержащих фосфор применяются в медицине?
7. Закончить и уравнять следующие уравнения реакций:





8. Напишите необходимые реакции, чтобы осуществить следующие превращения:



9. Сколько кг фосфорита, содержащего в составе 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , нужно для получения 1 кг фосфора, если производительность реакции равна 90%?

10. Какой объем 0,1 н раствора NaOH нужно взять, для нейтрализации ортофосфорной кислоты, полученной из 0,3 г  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , если продуктом реакции будет гидрофосфат натрия?

### Вопросы и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия фосфора с концентрированной азотной кислотой и гидроксидом калия.

2. Напишите эмпирическую формулу, названия и структурную формулу кислородсодержащих кислот фосфора. Укажите основность этих кислот.

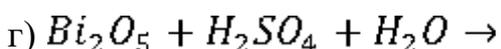
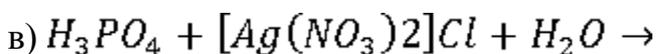
3. Напишите реакции получения P, As, Sb, Bi

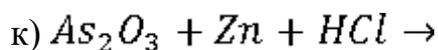
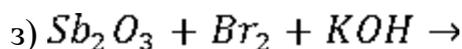
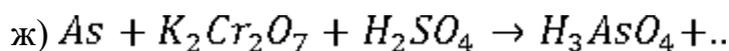
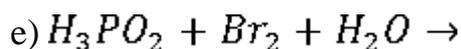
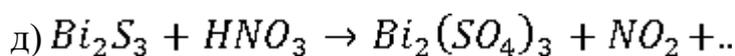
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия As, Sb и Bi с концентрированными азотной и серной кислотами.

5. Как меняются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов P(III), As(III), Sb(III) и Bi(III)? Обоснуйте ответы с уравнениями реакций.

6. Напишите уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде следующих солей:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . В каком растворе с одинаковой концентрацией pH самый низкий.

7. Закончить и уравнять следующие окислительно-восстановительные реакции:





8. Сколько грамм оксида мышьяка (III) можно окислить до мышьяковистой кислоты с 20 мл 64% раствором ( $\rho=1,4\text{г/см}^3$ ) азотной кислотой? Здесь азотная кислота восстанавливается до NO.

9. Какие соединения P, As, Sb и Bi применяются в медицине?

10. Какой объем 0,1н раствора NaOH нужно взять, для нейтрализации ортофосфорной кислоты, полученной из 0,31 гр  $Ca_3(PO_4)_2$ , если продуктом реакции будет гидрофосфат натрия?

### Обучающая задача и пример ее решения

Какой объем 70% серной кислоты ( $\rho=1,13\text{ г/см}^3$ ) нужно взять для получения простого суперфосфата из 5,0 кг фосфорита, в составе которого 35%?

Дано:  $W\% (H_2SO_4) = 70\%$

$m(\text{фосфорит}) = 5,0\text{ кг}$

$W\% (Ca_3(PO_4)_2) = 35\%$

$M(Ca_3(PO_4)_2) = 308\text{ г/моль}$

$M(H_2SO_4) = 98\text{ г/моль}$

$\rho(H_2SO_4) = 1,13\text{ г/мл}$

$V(H_2SO_4) = ?$

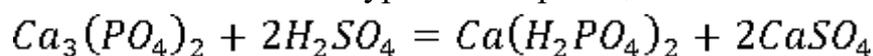
Определяем массу  $Ca_3(PO_4)_2$  в 5 кг

фосфорита. 100кг фосфорита 35 кг,

5 кг фосфорита ----- X кг.

$$X = \frac{5 \cdot 35}{100} = 1,75\text{ кг}$$

1. Напишем уравнение реакции



308 \_\_\_\_\_ 2·98

1,75 \_\_\_\_\_ X кг

$$X = \frac{1,75 \cdot 2 \cdot 98}{308} = 1,11\text{ кг } H_2SO_4$$

2. Определяем, в каком количестве раствора 70 % ной серной кислоты может быть 1,11 кг серной кислоты.

$$70 \frac{\quad}{100}$$

$$1,11 \frac{\quad}{\quad} X \text{ кг}$$

$$X = \frac{1,11 \cdot 100}{70} = 1,59 \text{ кг } 70 \% \text{ растворе.}$$

3. Определяем, объем 1,59 кг  $H_2SO_4$ .

$$\rho = 1,13 \text{ г/мл} = 1,13 \text{ кг}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,59}{1,13 \text{ кг}} = 1,40 \text{ л} \quad \text{ответ: } 1,4 \text{ л.}$$

### Тесты

#### 1-задание

1. При  $800^\circ \text{C}$  плотность паров фосфора по воздуху составляет 4,27. При этой температуре фосфор состоит из нескольких атомов?

A) P B)  $P_2$  C)  $P_4$  D)  $P_6$  E)  $P_8$

2. Определите продукты реакции.

1)  $P + Cl_2 =$  2)  $P + HNO_3 =$  3)  $P + Mg =$  4)  $Mg_3P_2 + HCl =$

A)  $PCl_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $MgP$ ,  $PH_3$ ; B)  $PCl_5$ ,  $H_3PO_4$ ,  $Mg_3P_2$ ,  $PH_3$

C)  $PCl_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $MgP_2$ ,  $P_2H_6$ ; D)  $PCl_5$ ,  $H_3PO_4$ ,  $MgP$ ,  $P_2H_4$

E)  $PCl_3$ ,  $H_4P_2O_7$ ,  $MgP$ ,  $P_2H_4$

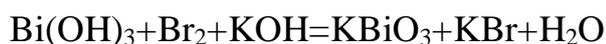
3. Сколько ортофосфорной кислоты можно получить из 1000 кг фосфора?

A) 316,0 B) 1800 C) 3160 D) 2400 E) 1800

4. Сколько ортофосфорной кислоты можно получить из 1000 кг  $Ca_3(PO_4)_2$ ?

A) 628 B) 728 C) 828 D) 928 E) 1028

5. Определите коэффициент для висмутата натрия в данной реакции:



A) 1 B) 2 C) 3 D) 4 E) 5

6. Определите к какому классу соединений относится продукт реакции, и какая валентность и координационное число As?



A) основной: к.ч.=4, валентность – IV

B) соль. к.ч.=4, валентность - III

C) комплексная соль. к.ч.=4, валентность – IV

D) гидроксокомплекс. к.ч.=4, валентность - IV

E) основной. к.ч.=4, валентность - IV

7. Определите коэффициенты для данной реакции:



A) 1,1,5,3,5,3 B) 1,1,3,1,3,3 C) 1,1,6,5,1,3 D) 1,1,2,1,5,3 E) 3,3,6,1,5,3

8. Укажите продукт гидролиза  $\text{BiCl}_3$   
 А)  $\text{BiOHCl}_2$  В)  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$  С)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  D)  $\text{BiOCl}$  E) не подвергается гидролизу.
9. Определите продукт разложения дигидрофосфата натрия.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow$   
 1)  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  2)  $\text{NaPO}_3$  3)  $\text{H}_2\text{O}$  4)  $\text{Na}_2\text{O}$  5)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  6)  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   
 А) 1,3 В) 6,3 С) 4,5 D) 2,3 E) 1,2,6,3
10. Оксид сурьмы (V) хорошо растворяется в щелочи. Укажите название продукта:  
 $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$   
 А) стибат натрия В) стибит натрия  
 С) гексагидрокстибат натрия D) гидрокстибит натрия  
 E) гидростибит натрия

## 2-задание

1. Напишите необходимые реакции, чтобы осуществить следующие превращения:  
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$   
 1)  $\text{SiO}_2$  2) C 3)  $\text{H}_2\text{O}$  4)  $\text{O}_2$  5) S 6) Si  
 А) 1+2, 2,4 В) 1+2, 4,3 С) 1+2, 1,2 D) 2,3,4,5 E) 3,4,5,6
2. Определите продукт разложения гидрофосфата натрия:  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$   
 1)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  2)  $\text{H}_2\text{O}$  3)  $\text{NaPO}_3$  4)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  5)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  6)  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   
 А) 1,2 В) 3,2 С) 4,2 D) 5,2 E) 6,2
3. Определите продукт разложения фосфата кальция:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow$   
 1)  $\text{CaO}$  2)  $\text{P}_2\text{O}_5$  3) не разлагается 4) Ca 5)  $\text{O}_2$  6) P  
 А) 1,2 В) 4,5,6 С) 3 D) 1,5,6 E) 1,5,6
4. Напишите необходимые реакции, чтобы осуществить следующие превращения:  
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$   
 1)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  2)  $\text{H}_2\text{O}$  3)  $\text{O}_2$  4)  $\text{SiO}_2$  5) C 6) NaOH  
 А) 5,4,3,2 В) 3,2,1,5 С) 5+4,3,2,1 D) 5+4,1,2,3 E) 5+4,4,3,1
5. Напишите необходимые реакции, чтобы осуществить следующие превращения:  $\text{P} \rightarrow \text{Mg}_3\text{P}_2 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_4\text{ClO}_4$   
 1)  $\text{HClO}_4$  2)  $\text{PH}_3$  3)  $\text{HCl}$  4)  $\text{H}_2\text{O}$  5) Mg 6)  $\text{MgO}$   
 А) 5,1,2 В) 5,3,4 С) 5,3,2 D) 5,3,1 E) 5,3,6
6. Определите коэффициенты данной реакции:  
 $\text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_3\text{AsO}_3 + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 А) 1,3,1,3,1,1,2; В) 1,2,3,1,1,2,3; С) 1,2,3,1,3,2,1;  
 D) 1,2,1,1,1,1,1; E) 1,2,1,2,2,1,1
7. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:  
 $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{HCl} = \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 А) 2,1,5; В) 2,3,5; С) 2,2,5; D) 1,1,5; E) 2,4,6

8. Укажите продукт гидролиза  $\text{BiCl}_3$

А)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; В)  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ; С)  $\text{BiOHCl}_3$ ; D)  $\text{BiOCl} + \text{HCl}$ ; E)  $\text{BiOCl}_2 + \text{HCl}$

9. 37,04 мл 14,7% раствора ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,08 \text{ г/мл}$ ) взаимодействовало с 11,85 мл 26,0% раствора ( $\rho = 1,09 \text{ г/мл}$ ) KOH. Определите формулу и массовую долю% образованного вещества.

А) 3,02%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; В) 0,15%  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; С) 1,5%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;

D) 6,5%  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ; E) 15,4%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

10. Сколько  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуется, при горении в закрытом сосуде 5 кг фосфора с 22,45 граммами кислорода?

А) 3,5 В) 2,4 С) 1,2 D) 0,08 E) 0,1

### 3-задание

1. В каком ответе правильно показаны валентные электроны  $\text{As}^{+5}$  и  $\text{As}^{-3}$ .

А) 0 и 8 В) 4 и 5 С) 5 и 3 D) 6 и 4 E) 2 и 0

2. 37,04 мл 14,7% раствора ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,08 \text{ г/мл}$ ) взаимодействовало с 11,85 мл 26,0% раствора ( $\rho = 1,09 \text{ г/мл}$ ) KOH. Определите формулу и массовую долю% образованного вещества. Сколько  $\text{P}_2\text{O}_5$

образуется, при горении 5 кг фосфора с 22,45 граммами кислорода, в

закрытом сосуде? А) 3,8%  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; В) 5,8%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; С) 15,8%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;

D) 20%  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ; E) 22%  $\text{K}_3\text{PO}_4$

3. При горении 1 кг фосфора образовалось 2322 гр оксида фосфора. Определите формулу полученного оксида.

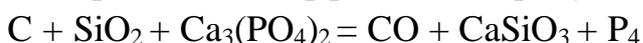
А)  $\text{P}_2\text{O}_3$  В)  $\text{P}_4\text{O}_6$  С)  $\text{P}_2\text{O}_5$  D)  $\text{P}_2\text{O}_6$  E)  $\text{PO}_2$

4. Из скольких ионов состоит раствор ортофосфорной кислоты? А) 1 В) 3 С) 4 D) 5 E) 6

5. Какой неметалл применяется при производстве спичек?

А) С В) Р, S С) Si, C D) J, F E) S, Cl

6. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



А) 5; 3; 1 В) 10; 6; 2 С) 10; 6; 1 D) 4; 6; 1 E) 4; 4; 1

7. Как меняется устойчивость галогенидов фосфора?  $\text{PF}_5 \rightarrow \text{PCl}_5 \rightarrow \text{PBr}_5 \rightarrow \text{PI}_5$

А) Увеличивается; В) Уменьшается; С) Увеличивается по максимуму; D) Уменьшается; по минимуму; E) Не меняется.

8. Какая кристаллическая структура у аллотропических видоизменений фосфора?

А) белый, черный и красный – молекулярные структуры;

В) белый- молекулярная, остальные – аморфные;

С) белый и красный – молекулярные, черный- атомарный кристаллический;

D) белый – молекулярная, красный и черный- атомарные;

E) белый, черный-и красный - атомарный кристаллические;

9. Покажите продукты гидролиза хлорида фосфора (III):

A)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ ; B)  $\text{H}_2\text{PO}_2 + \text{HCl}$ ; C)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HCl}$ ;

D)  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$ ; E)  $\text{POCl}_3 + \text{HCl}$

10. Класс и название продукта реакции:



A) соль, арсенат калия; B) кислая соль, гидроксоарсенат калия;

C) комплексная соль, тетрагидроксоарсенат(VI) калия;

D) гидроксокомплекс, тетрагидроксоарсенат(III) калия;

E) основной, гидроксоарсенат.

#### 4- задание

1. Укажите продукты реакции:  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + \text{HCl} = ?$

1)  $\text{MgCl}_2$ ; 2)  $\text{H}_3\text{BiO}_3$ ; 3)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; 4)  $\text{BiH}_3$ ; 5)  $\text{BiCl}_3$ ; 6)  $\text{BiOHCl}_2$

A) 1,5 B) 1,2 C) 1,4 D) 3,6 E) 1,6

2. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



A) 2,3,3 B) 2,2,3 C) 1,3,6 D) 1,3,3 E) 2,3,4

3. Определите коэффициенты данной реакции:  $\text{As} + \text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$

A) 2,1,3,1,4 B) 2,3,3,1,5 C) 2,5,3,2,5 D) 1,5,3,1,2 E) 1,3,3,4,5

4. Определите коэффициенты окисления мышьяка концентрированной серной кислотой:  $\text{As} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots + \text{SO}_2$

A)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ; 2,3 B)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ; 2,3

C)  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 4,3 D)  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; 4,1 E)  $\text{AsH}_3$ ; 1;3

5. Определите коэффициенты данной реакции:



A) 3,2,2,1,5 B) 3,3,2,1,5

C) 3,3,5,1,5 D) 3,2,3,4,5 E) 3,5,2,3,5

6. Определите коэффициенты данной реакции:



A) 3,2,2,4,1; B) 3,5,3,3,1; C) 3,5,3,5,1; D) 1,5,3,3,1; E) 2,5,3,4,1

7. Покажите продукты гидролиза хлорида фосфора(V):

A)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HCl}$ ; B)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ ; C)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

D)  $\text{H}_2\text{PO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; E)  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

8. Покажите продукты гидролиза  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  :

A)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ; B)  $\text{PH}_3$  ; C)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{PH}_3$ ; D)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; E)  $\text{CaHPO}_3$

9. Определите валентность и степень окисления фосфора в  $\text{H}[\text{PF}_6]$ . A) V,+5

B) VI,+5 C) III,+5 D) III,+4 E) VI,+3

10. Определите коэффициенты фосфора в реакции диспропорционирования:



A) 2,3,3,1,1 B) 2,2,1,1,1 C) 2,3,3,3,3 D) 2,3,2,2,1 E) 4,3,3,3,1

### 5 задание

1. Какие соединения образует оксид фосфора(III) с гидроксидом натрия?

1)  $\text{Na}_3\text{PO}_3$ ; 2)  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ; 3)  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ; 4)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 5)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; 6)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

A) 1 B) 2,4 C) 3,4 D) 2,3 E) 5,6

2. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



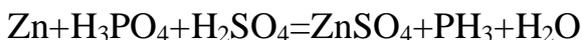
A) 2,6,4,2 B) 5,4,4,2 C) 1,8,4,2 D) 5,8,4,12 E) 4,8,4,10

3. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



A) 1,4,6 B) 1,2,2 C) 1,4,12 D) 1,5,10 E) 2,4,6

4. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:

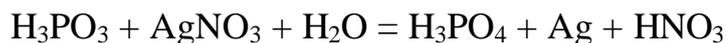


A) 2,2,3 B) 2,1,3 C) 2,1,2 D) 2,4,6 E) 4,1,6

5. Определите формулу и степень окисления фосфористой кислоты:

A)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , +3 B)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , +5 C)  $\text{H}_2\text{PO}_3$ , +4 D)  $\text{H}_3\text{PO}$ , +4 E)  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

6. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:

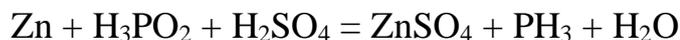


A) 1,2,2 B) 1,3,4 C) 1,2,6 D) 2,4,1 E) 1,6,1

7. Определите формулу и степень окисления фосфорноватистой кислоты:

A)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , +3 B)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , +5 C)  $\text{H}_2\text{PO}_2$ , +2 D)  $\text{H}_4\text{PO}_2$ , 0 E)  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , +1

8. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:

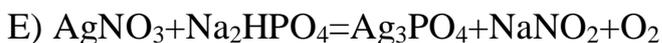
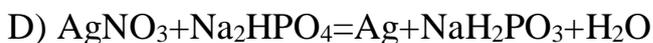
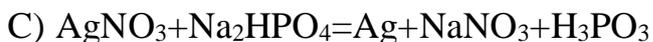
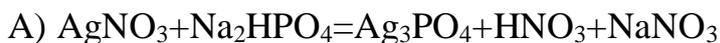


A) 1,1,2 B) 4,1,1 C) 3,1,2 D) 4,1,2 E) 2,1,2

9. Какой оксид фосфора может отнимать воду от азотной кислоты?

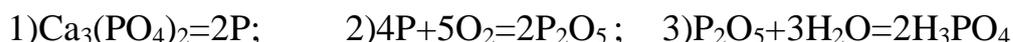
A)  $\text{P}_2\text{O}_3$  B)  $\text{P}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  C)  $\text{P}_2\text{O}_5$  D)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  E)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

10. Покажите качественную реакцию на ион  $\text{PO}_4^{3-}$



### 6-задание

1. Как можно получить ортофосфорную кислоту в лаборатории?



A) 1,2,3 B) 3 C) 4 D) 5 E) 3,4,5

2. Покажите формулу двойного суперфосфата:

A)  $\text{CaHPO}_4$  B)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  C)  $\text{CaH}_2\text{PO}_4$  D)  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  E)  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. Покажите формулу преципитата:

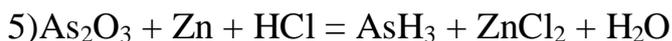
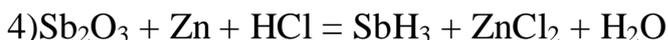
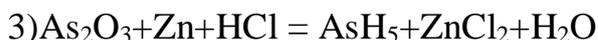
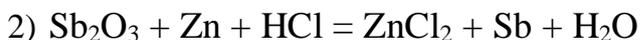
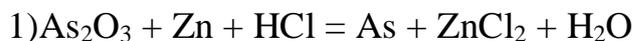
A)CaHPO<sub>4</sub> ; B)Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ; C)CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; D)CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; E)Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

4. Покажите формулу простого суперфосфата:

A) Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; B) Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; C) 2CaSO<sub>4</sub>·Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

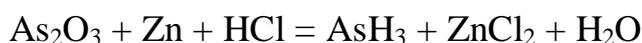
D) CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; E) CaSO<sub>4</sub>

5. Покажите реакции образования арсина и стибина:



A)1,3 B)3,4 C)2,4 D)4,5 E)1,5

6. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



A)1,2,3 B)6,3,4 C)1,2,2 D)3,2,6 E)6,2,3

7. Определите коэффициенты продуктов данной реакции:



A)1,10,3,1,3; B)1,5,2,3,3; C)1,3,2,2,3; D)1,10,2,2,3; E)1,3,2,2,3

8. До какого состояния окисляются арсениты в щелочной среде?



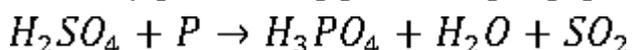
A)As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; B)KAsO<sub>3</sub>; C)K<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>; D)AsH<sub>3</sub>; E) KAsO<sub>2</sub>

9. Какие продукты образуются в данной реакции? SbO<sub>3</sub>+Zn+HCl=

1)H<sub>3</sub>SbO<sub>3</sub> 2)SbH<sub>3</sub> 3)ZnCl<sub>2</sub> 4)H<sub>2</sub>O 5)Cl<sub>2</sub> 6)ZnSbO<sub>4</sub> 7)H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>

A)1,5,4 B)2,5,4 C)2,3,4 D)6,5,4 E)2,7,4

10. Чему равен коэффициент фосфора в данной реакции?



A)1 B) 2 C)3 D)4 E)5

## Лабораторная работа №8. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута, и их свойства.

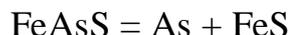
### 3.3.1. Мышьяк

В ряду мышьяк, сурьма и висмут металлические свойства усиливаются. Однако строение атома у этих элементов схожи с фосфором и азотом, из-за чего многие соединения, степень окисления практически повторяются.

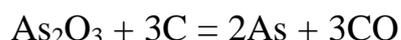
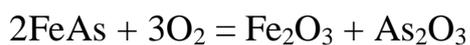
**Мышьяк** – в земле содержится  $5 \cdot 10^{-4}$  %. Открыт в 1690 г Шредером. В природе встречается в виде As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> – рвалгер, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – сурнигмат, FeAsS – мышьячный колчедан.

Мышьяк в природе имеет один изотоп:  ${}_{33}^{75}\text{As}$ . Так же искусственно получено несколько радиоактивных изотопов мышьяка.  ${}_{33}^{75}\text{As}$  (период полураспада 26,8 дней). Он используется как меченный атом.

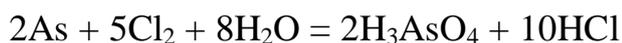
**Получение:** В свободном состоянии мышьяк получают путем разложения его металлических соединений.



Также мышьяк получают из его оксидов при горении арсенида металла с последующим восстановлением;



Мышьяк, как и фосфор имеет несколько аллотропических соединений. При обычной температуре устойчив металлический мышьяк и серый мышьяк. При их быстром охлаждении образуется желтый мышьяк  $\text{As}_4$ . В обычном состоянии он сублимируется. Проводит электрический ток, в воде не растворяется.

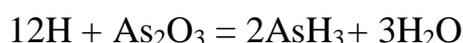
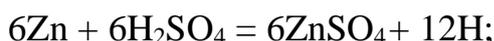


Мышьяк и его соединения очень сильные яды. Он в соединениях встречается в виде  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$ .

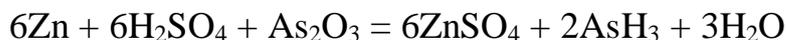
**Водородные соединения.** Гидрид мышьяка - арсин  $\text{AsH}_3$ , - бесцветный газ, очень ядовит, имеет неприятный запах, мало растворим в воде.



Арсин образуется при восстановлении всех соединений мышьяка активным водородом.



При действии серной кислоты на смесь цинка и  $\text{As}_2\text{O}_3$  образуется арсин ( $\text{AsH}_3$ ):



Темп. пл.  $\text{AsH}_3$  равна  $-113,5^\circ\text{C}$ , Т кип.  $-55^\circ\text{C}$ . Если в  $1\text{м}^3$  воздуха содержится  $\text{AsH}_3$   $10^{-6}$  г – это смертельно опасная доза для человека. Арсин неустойчив, при нагревании и легко разлагается:

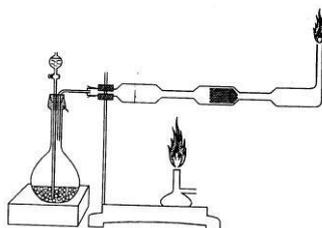
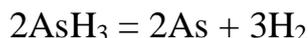
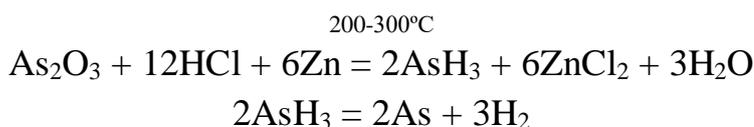


Рис. 3.21. Установка для анализа мышьяка и его соединений

Эти свойства применяют для получения мышьяка (рис.3.21), эта реакция была предложена алхимиком Маршом (1836 г) для получения мышьяка:



При разложении арсина, образованный мышьяк собирают на стенках холодильника, который покрывается характерной темной массой и имеет название «зеркало мышьяка» (точность метода  $10^{-8}$  г As).

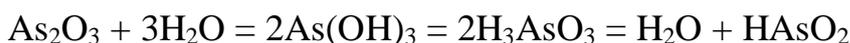


Арсениды (арсениды) – соединения мышьяка с металлами. Они проявляют металлические свойства:  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{Ca}_3\text{As}_2$ .

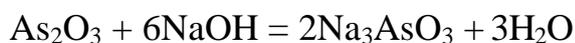
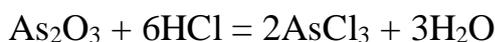
**Кислородные соединения:**  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  – ангидрид мышьяка(III), получают при горении мышьяка на воздухе или при нагревании руд:



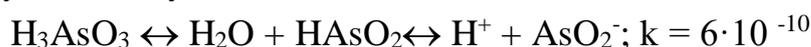
Оксид мышьяка(III) растворяется в воде с образованием мышьяковистой кислоты:



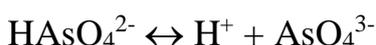
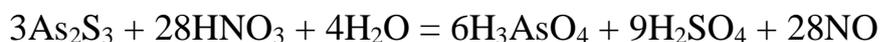
Оксид мышьяка(III) проявляет характерные амфотерные свойства:



$\text{H}_3\text{AsO}_3$  (ортомышьяковистая кислота) – в свободном состоянии не получена, существует только в водном растворе. Из которого получают мета мышьяковистую кислоту:



При действии азотной кислоты на мышьяк или сульфид мышьяка образуется ортомышьяковая кислота:

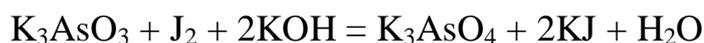


Соли, соответствующие этой кислоте:  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ .

$\text{HAsO}_3$  – метамышьяковая кислота ( $K=6 \cdot 10^{-10}$ ),  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  – пиромышьяковая кислота.  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  – окислитель



Если в реакции участвует  $\text{I}_2$ , то  $\text{K}_3\text{AsO}_3$  – восстановитель:



Сульфиды мышьяка:



При взаимодействии сульфидов мышьяка с  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  образуются соли тиомышьяковистой кислоты ( $\text{H}_3\text{AsS}_3$ ) и  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  – тиомышьяковой кислоты:



Соединения мышьяка применяются как инсектициды в медицине, сельском хозяйстве.  $\text{As}_2\text{O}_3$  применяют для истребления мышей.  $\text{AsF}_5$  – газ (темп. пл. -  $80^\circ\text{C}$ ). Если  $\text{AsF}_5$  взаимодействует с  $\text{KF}$  или  $\text{PF}_5$ , то образуется комплексное соединение:



### 3.3.2. Сурьма

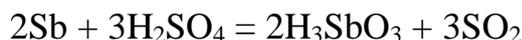
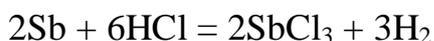
**Сурьма (Stibium).** Белый металл, серебристого цвета, твердый, хрупкий (темп. пл.  $630^\circ\text{C}$ ), проводит и электричество и тепло, но сами кристаллы хрупкие.

**Природные соединения.** Сурьмяный блеск,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – антиманит.  $\text{Sb}$  – элемент известный с древних времен. Сурьма имеет два природных изотопа:  $_{51}^{121}\text{Sb}$  (57,25%),  $_{51}^{123}\text{Sb}$  (42,75%). Получено несколько радиоактивных изотопов.

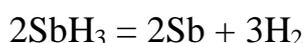
Сурьму получают при восстановлении сульфидов до оксидов, затем восстанавливают до свободного состояния:



$\text{Sb}$  (желтый);  $\text{Sb}$  (черный,  $d=5.3$ );  $\text{Sb}$  (серый,  $d=5.8$ )  $\text{Sb}$  добавляют в металлические сплавы для придания им твердости. Твердые смеси, имеющие в составе  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Sn}$ , называются типографическими металлами или гартом и используются для приготовления типографических шрифтов. В своих соединениях  $\text{As}$  близок к  $\text{Sb}$ , но проявляет сильные металлические свойства:

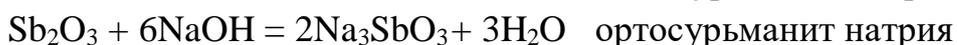
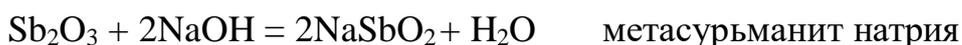
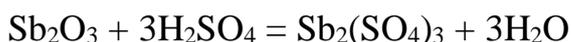
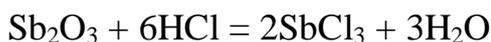


$\text{SbH}_3$  (стибин) – гидрид сурьмы – ядовитый газ, с запахом тухлых яиц.  $\text{H}_2\text{S}$  по сравнению с  $\text{AsH}_3$  более устойчив.

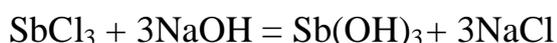


Соединения  $\text{Sb}$  с металлами называются антимонидами:  $\text{AlSb}$ ,  $\text{GeSb}$ ,  $\text{ZnSb}$  – используют в электронике, в качестве полупроводников.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  – оксид сурьмы (III), амфотерный оксид, но больше проявляет основные свойства:



Сурьмянистая кислота  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  – белый осадок. Получают путем взаимодействия щелочей с солями:



Этот осадок хорошо растворим как в кислотах, так и в основаниях. Хлорид сурьмы (III) легко гидролизуется:



$\text{SbOCl}$  – антимонил хлорид или оксихлорид сурьмы.

**Оксид сурьмы (V).** Вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде. Проявляет кислотные свойства.



$\text{HSbO}_3$  – метасурьмяная кислота;  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  – пиросурьмяная кислота;  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  – ортосурьмяная кислота. Оксид сурьмы (V) при растворении в щелочах образует гексагидроксостибат калия:

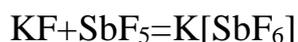


Оксид сурьмы (III) под действием азотной кислоты переходит в ортосурьмяную кислоту:  $3\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{SbO}_4 + 4\text{NO}$

При взаимодействии оксидом сурьмы (V) с хлороводородной кислотой, он легко восстанавливается до солей сурьмы (III):



$\text{SbF}_5$ - жидкость (темп. пл.  $8^\circ\text{S}$ ). Она легко образует стибаты:



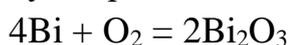
### 3.3.3. Висмут

**Висмут (Bismutum).** От других элементов этой группы висмут отличается более яркими металлическими свойствами. В природе встречается как в свободном виде, так и в соединениях. Символ висмута был введен в 1918 г. Берцелиусом. Висмут – блестящий металл с коричневато-розовым оттенком (темп. пл.  $271^\circ\text{C}$ ). Этот металл хрупок. Проводит электрический ток.

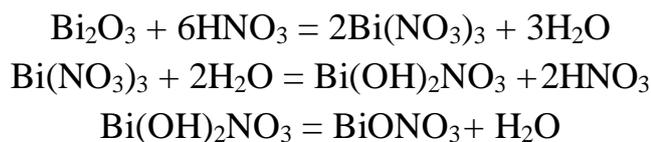
**Нахождение в природе.** Висмутная охра –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . висмутный блеск –  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Имеет изотоп:  $^{209}_{83}\text{Bi}$ . Висмут получают путем окисления сульфидов до оксидов и далее их них восстанавливают углем:



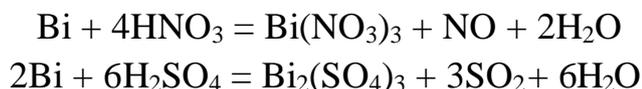
При высокой температуре висмут переходит в оксид:



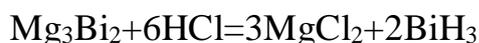
Оксид висмута (III) – вещество желтого цвета, хорошо растворимое в азотной кислоте:



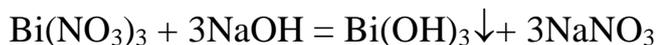
При растворении висмута в азотной и серной кислотах образуются соли висмута (III):



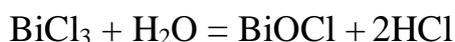
Висмутин ( $\text{BiH}_3$ ) – неустойчивое соединение, разлагается сразу после образования. Висмутин получают растворением висмутида с магния в соляной кислоте:



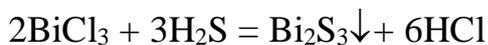
При действии щелочей на соли висмута образуется белый осадок гидроксида висмута (III):



Образующийся осадок не растворяется в щелочных растворах. Именно этими свойствами соединения висмута отличается от мышьяка и сурьмы.  $\text{BiCl}_3$  – сильно гигроскопичное вещество, подвергается гидролизу:



$\text{Bi}_2\text{S}_3$  – осадок черного цвета:



Этот осадок не растворяется в сульфидах щелочных металлов. Окисляя висмут (III) в щелочной среде можно получить соединение висмута (V):



$\text{Bi}_2\text{O}_5$  – порошкообразное вещество, темно-красного цвета.  $\text{BiF}_5$  – твердое вещество (темп. пл.  $151^\circ\text{C}$ ),  $\text{HBiO}_3$  – известны соли этой кислоты ( $\text{NaBiO}_3$  и  $\text{KBiO}_3$ ). Висмутаты сильные окислители в кислой среде:

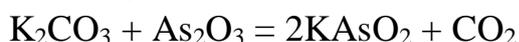


Соединения висмута (III) применяются в медицине.

Чистый висмут применяют в виде теплопроводящего вещества в ядерных реакциях. Смесь, состоящая из висмута – 50%, свинца – 25%, олова – 12,5% и кадмия – 12,5% плавится при  $70^\circ\text{C}$ , и применяется как пробки огнетушителя.

**Соединения мышьяка, сурьмы и висмута применяемые в медицине.**

Мышьяк и его соединения очень ядовиты, но несмотря на это, они широко применяются в медицине. Получить  $\text{KAsO}_2$  очень легко:



Образованная соль широко применяется при расстройствах нервной системы и анемиях.  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  0,5% и 1,0 % растворы применяют при малокровии и неврозах.  $\text{As}_2\text{O}_3$  применяется при неврозах, неврастении, кожных заболеваниях. Так же широко применяется в стоматологии. Соли нитрата висмута имеют антисептические свойства и применяются при воспалениях желудочно-кишечного тракта. Висмут так же входит в состав многих органических соединений (ксероформ, дерматол и др.)

Соединения сурьмы и висмута подвергаются гидролизу в желудке образуют малорастворимые соединения и не всасываются в кровь, а остаются на стенках желудка, как бы обволакивая его.

### ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ: МЕТОД «ДОМИНО».

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Как меняются металлические свойства в группе	Мышьяк считается микроэлементом. Он встречается в почке, в печени, в легких, и в волосах
Кем и когда был открыт мышьяк	Сверху вниз увеличиваются.
Какие минералы мышьяка, сурьмы и висмута встречаются в природе	В 1690 году. Шредер.
Сколько изотопов у мышьяка	рвалгер $\text{As}_2\text{S}_3$ , сурнигмат $\text{As}_4\text{S}_4$ , колчедан мышьяка $\text{FeAsS}$ , антимонид $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , висмутная охра $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , висмутовый блеск $\text{Bi}_2\text{S}_3$
Время полураспада радиоактивного изотопа мышьяка и в каких целях он применяется	один $^{75}_{33}\text{As}$
Какие аллотропии имеются у мышьяка в обычных условиях	26,8 дней. Как меченный атом
Как меняется устойчивость водородных соединений элементов 15 группы.	Металлический, серый и когда резко охлаждается желтый
Зачем применяется реакция Марша и когда был открыт	Сверху вниз уменьшается
Кем и когда был предложен символ висмута	Для обнаружения мышьяка. 1836г.
Физические свойства висмута	1819г. Берцеллиус
Значение элементов 15 группы в медицине	Белый, блестящий красновато розовым оттенком
Где встречается мышьяк в человеческом организме	Аминокислоты имеют большое значение в жизни человека. Фосфор входит в состав АТФ.

## ОПЫТЫ

**Приборы и посуда:** штатив с лапкой, кристаллизатор, пробирки, капельная воронка, горелка, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, пинцет, красная и синяя лакмусовая бумажка, прибор для получения арсина.

**Реактивы и материалы:** сухие вещества: оксид мышьяка (III), уголь, гранулы цинка, стружки сурьмы.

**Растворы:** конц.растворы:  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ); 4 нормальный раствор соляной кислоты, 2 нормальные растворы азотной кислоты, соляной кислоты, серной кислоты, гидроксид натрия, хлорид олова, бромная и иодная вода, насыщенный раствор хлорида сурьмы.

### 1-опыт. Получение мышьяка

В пробирку поместить немного смеси оксида мышьяка(III) с углем и, закрепить в штатив слегка с наклоном и осторожно нагреть. Наблюдайте образование на холодных частях пробирки появление черного налета – мышьяка. Написать уравнение реакции.

### 2-опыт. Получение и разложение арсина

(Опыт проводить в вытяжном шкафу)

Собрать прибор как на рис. 3.22 и проверить его на герметичность. В колбу положить 3-4 гранулы цинка, а в капельную воронку прилить 4 н раствор соляной кислоты. После того как реакция начинает идти бурно (проверить) поджечь выделяющийся водород. Отметить цвет пламени горящего водорода. Затем через воронку влить 10-12 капель раствора  $\text{SbCl}_3$ . Наблюдать за изменением цвета пламени. Написать уравнение реакции образования арсина и продуктов его горения. Нагреть суженное место трубки. Наблюдать изменение цвета пламени и появление на холодных частях трубки черного налета мышьяка («зеркало мышьяка») После окончания опыта наполнить колбу доверху водой. Снять трубку, соединить ее с воронкой и смыть налет мышьяка небольшим объемом концентрированной азотной кислотой. Написать уравнения реакций.

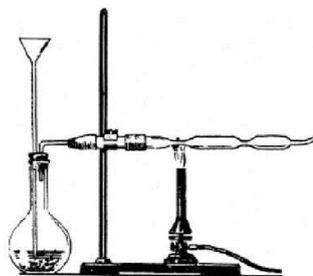


Рис. 3.22. Определение мышьяка по методу Марша.

### 3-опыт. Свойства оксида мышьяка(III) и арсенитов

В пробирку поместить немного оксида мышьяка(III). Прилить 1-2 мл дистиллированной воды и нагревать на маленьком огне. Проверить рН раствора лакмусовой бумагой. К полученному раствору прилить 2 н раствор гидроксида натрия и опять нагревать. Наблюдая растворимость  $As_2O_3$  в воде, написать уравнение реакции.

Разделить раствор на две пробирки. В первую прилить иодной воды и наблюдать обесцвечивание раствора. Во вторую прилить нитрат серебра и наблюдать выпадение желтого осадка  $Ag_3AsO_3$ . Написать уравнения реакций.

### 4-опыт. Определение арсенат иона

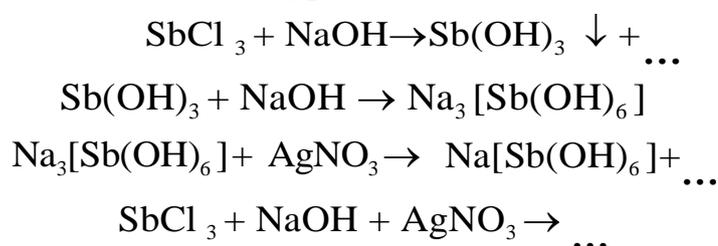
В пробирку налить 4-5 капель раствора арсената натрия и добавить раствор нитрата серебра. Обратите внимание на цвет выпадавшего осадка.  $Ag_3AsO_4$  –шоколадного цвета, бурый осадок. Сравнивая осадок, полученный в предыдущем опыте с арсенитом серебра-  $Na_3AsO_3$  написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### 5-опыт. Получение и свойства гидроксида сурьмы (III)

В пробирку налить 6-9капель хлорида сурьмы(III) и добавить 2 н раствор гидроксида натрия до выпадения белого осадка. Написать уравнение реакции. Осадок разделить на две пробирки и в одну из них добавить 2н раствор соляной кислоты, а во вторую 2н раствор щелочи. Какими свойствами обладает  $Sb(OH)_3$ . Написать уравнения реакции учитывая, что при растворении в щелочи образуется комплексный ион  $[Sb(OH)_6]_3^-$ .

### 6-опыт. Восстановительные свойства солей сурьмы(III)

В пробирку налить 4-6 капель раствора хлорида сурьмы и добавить до выпадения и после растворения осадка, раствор щелочи. Полученный раствор нагревать и добавить раствор нитрата серебра до выпадения черного осадка. Определить окислитель и восстановитель. Реакции написать со степенями и уравнивать методом полуреакции:



### 7-опыт. Гидролиз трехвалентных солей сурьмы

В пробирку налить 3-5 капель насыщенного раствора хлорида сурьмы и испытать лакмусовой бумагой. Какая среда раствора? Долить немножко воды и перемешивать стеклянной палочкой. Наблюдайте выпадение белого осадка ( $SbOCl$ ) хлорида антимонила. Добавить в осадок несколько капель соляной

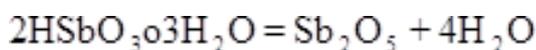
кислоты и растворить осадок. Добавить снова воды и наблюдать выпадение осадка. Так несколько раз. Написать уравнения реакции.

### 8-опыт. Получение сурьмяной кислоты и ее свойства

а) в пробирку положить несколько стружек сурьмы и налить 10-12 капель концентрированного раствора азотной кислоты. Закрепить пробирку в штатив вертикально и нагреть. Когда начинается выделение газа, прекратить нагревание и обратить внимание на цвет осадка. Убедившись, что вся сурьма вступила в реакцию, отделить осадок методом декантации, промывая осадок водой 2-3 раза. Написать уравнение реакции методом полуреакции:



Сурьмяная кислота имеет сложный состав:  $(x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O})$ . Для удобства, пишется в виде  $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Легко разлагается при нагревании:



белый                      желтый

б) Полученный осадок в предыдущем опыте (а) разделить на 2 пробирки. В первую пробирку налить концентрированный раствор соляной кислоты. Во вторую пробирку налить раствор щелочи. Наблюдать растворение осадка в двух пробирках. Написать уравнения реакций

### 9-опыт. Получение гидроксида висмута и его свойства

В пробирку налить 6-8 капель раствора нитрата висмута и добавить 2 н раствор щелочи. Наблюдать выпадение белого осадка. Написать уравнение реакции. Полученный осадок разделить на 2 пробирки. В первую пробирку налить разбавленный раствор азотной кислоты, во вторую - раствор щелочи. Наблюдать растворение осадка в кислоте. Написать уравнения реакций.

### 10- опыт. Гидролиз солей висмута

В пробирку налить 4-5 капель раствора нитрата висмута, испытать лакмусовой бумажкой. Раствор, перемешивая стеклянной палочкой, разбавить водой. Наблюдается помутнение раствора с образованием основной соли нитрата висмута, а затем выпадение белого осадка  $\text{BiONO}_3$ . Написать уравнение реакции.

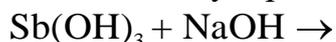
### 11- опыт. Окисление трехвалентного висмута

В маленький тигель налить 4-5 капель раствора нитрата висмута, 6-7 капель раствора щелочи и добавить 5-6 капель бромной воды. Нагревать на маленьком огне до появления, блестящего, шоколадного цвета осадка. Полученный осадок - метависмутат натрия. Написать уравнение реакции. Уравнять методом полуреакции.



### Вопросы и задание

1. Какие лекарственные вещества, содержащие мышьяк, сурьму и висмут вы знаете?
2. Написать электронную формулу атомов As, Sb и Bi, и ионов  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .
3. Написать уравнения гидролиза  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в молекулярном и ионном виде.
4. Следующие реакции напишите в молекулярном и ионном виде:



5. Определите окислители и восстановители, уравняйте реакции:

- |   |   |
|---|---|
| 1) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$                                    | 11) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$           |
| 2) $\text{Sb} + \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  | 12) $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$   |
| 3) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$                                 | 13) $\text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$                   |
| 4) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$   | 14) $\text{BiCl}_3 + \text{KOH} + \text{KClO} \rightarrow$                            |
| 5) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 15) $\text{KBiO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$        |
| 6) $\text{AsH}_3 + \text{NaOH} + \text{O}_3 \rightarrow$  | 16) $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{электролиз}) \rightarrow$ |
| 7) $\text{NaAsO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$                              | 17) $\text{As} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 8) $\text{Sb} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$  | 18) $\text{As} + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow$                              |
| 9) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$   | 19) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$                  |
| 10) $\text{Sb} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$   |   |

6. Как меняются кислотно-основные свойства гидроксидов As (III), Sb (III), Bi (III) в данном ряду?
7. Как влияют на сурьму и висмут концентрированные растворы азотной и серной кислоты? При нагревании и без нагревания. Написать уравнения реакций.
8. Написать уравнения реакции Марша для определения сурьмы и висмута. Как можно отличить «сурьяное зеркало» и «висмутовое зеркало»?
9. Как меняются окислительные свойства кислородных соединений в данном ряду P (V), As (V), Sb (V), Bi (V)? Приведите примеры.
10. Напишите формулы следующих веществ: арсенита кальция, дигидроарсената натрия, арсенида калия, метаарсената калия, арсина, висмутида магния, оксосульфата сурьмы (III) (сульфат антимошила), гексагидроксостибиата (V) натрия (антимонат натрия); оксосульфата висмута (III) (сульфат висмутила).
11. Какой объем воздуха нужен для обжига 1т висмутового блеска при нормальных условиях? В составе висмутового блеска имеется 82%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$
12. Сколько гр оксида мышьяка(III) можно окислить до мышьяковой кислоты с 20 мл 64 % раствора азотной кислоты? При восстановлении образуется NO.

## ГЛАВА 4. ЭЛЕМЕНТЫ 16-Й ГРУППЫ. ХАЛКОГЕНЫ



### 4.1.1. Элементы 16-й группы

16 группу составляют элементы: кислород, селен, сера теллур, полоний. Кислород, сера, селен, теллур – неметаллы, а полоний- металл. Общее название элементов этой группы «халькогены», они получили название от греческого слова «образующие руду». Именно это название характеризует их распространение в природе. На внешнем энергетическом уровне они имеют по 6 электронов. Энергия ионизации уменьшается от кислорода к полонию, увеличивается атомный радиус и металлические свойства.

Самым распространенным, среди этих элементов является кислород. Он проявляет степень окисления равную -2 и +2. Для кислорода координационное число равно 3,4, а для серы и селена 3,4,6 и теллура – 6,8. В животном организме в составе биомолекул встречаются  $O_2$ , S, Se, степень окисления которых равна -2.

В основном, соединения водорода с этими элементами имеют резкий неприятный запах и являются газами (кроме воды). От кислорода к теллуру в соединениях с водородом увеличиваются кислотные свойства элементов, так же уменьшается устойчивость, и увеличиваются восстановительные свойства. Все элементы 16 группы, кроме кислорода, могут образовывать два вида оксидов типа  $RO_2$ ,  $RO_3$ . Они образуют кислоты типа  $H_2RO_3$ ,  $H_2RO_4$ . Эти элементы проявляют и окислительные и восстановительные свойства.

### 4.1.2. Кислород и его свойства

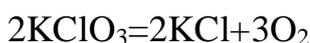
**Кислород (Oxygenium).** Кислород является одним из наиболее распространенных элементов. Его содержание в земной коре составляет 49,4%. Человеческий организм содержит 65% кислорода, входящего в состав разных органических веществ. За сутки человек пропускает через свои легкие около 13000 л воздуха. Средняя молекулярная масса воздуха равна 29. Кислород входит в состав таких веществ как вода, минералы. Кислород содержится в составе белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот, которые необходимы для жизнедеятельности организмов.

Все жизненно важные процессы происходят с помощью кислорода такие, как дыхание, гниение, окисление белков, жиров и углеводов и т.д. Объем кислорода в воздухе составляет 20,9 % ( $a_8$  по массе 23,2%). В воздухе объем азота 78,2% (по массе 75,5%), водяной пар,  $CO_2$  и инертных газов до 1 %. В природе имеется три изотопа кислорода:  $^8_{16}O$  (99,769%),  $^{17}O$  (0,037%),  $^{18}O$  (0,204%).

**Получение.** Темп. кип.  $-183^{\circ}\text{C}$ , выше чем у азота, поэтому кислород легко переходит в жидкое состояние, и в первую очередь испаряется азот. Таким образом получают и кислород, и азот. Кислород в промышленности получают из воздуха. Впервые кислород был получен ученым Шееле, затем в 1744 г. английским ученым Ш. Пристли, который получил кислород из  $\text{HgO}$ , а Лавуазье получил из воздуха и назвал его «кислородом». В лаборатории и промышленности кислород получают путем электролиза растворов щелочей. Так же кислород получают при разложении перманганата калия:



Разложением бертолетовой соли:



При разложении нитратов:



В лаборатории получают при помощи разложения  $\text{MnO}_2$ :



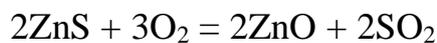
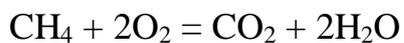
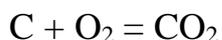
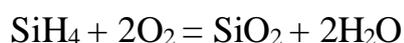
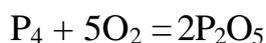
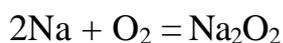
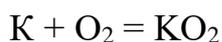
При действии на перманганат калия пероксидом водорода в кислой среде образуется кислород:



**Физические свойства.** В обычных условиях кислород – газ без цвета, вкуса и запаха. Темп. кип.  $-183^{\circ}\text{C}$ . Кислород плохо растворяется в воде: в 100 объемах воды при  $0^{\circ}\text{C}$  растворяется 3 объема кислорода, поэтому кислород можно хранить в **газомере** – приборе для хранения газов.

**Химические свойства.** Кислород не реагирует с  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ , галогенами и инертными газами.

Остальные же элементы окисляются в присутствии кислорода.



Натрий сгорает в кислороде ярко-желтым пламенем, при этом образуется пероксид натрия. Сера горит в кислороде ярко голубым пламенем с образованием оксида серы (IV). Древесный уголь на воздухе едва тлеет, а в кислороде сильно раскаляется и горит с образованием оксида углерода (IV). Фосфор горит в кислороде белым, ослепительно ярким пламенем, в результате чего получается твердый белый оксид фосфора (V). Горение железа в кислороде сопровождается образованием искр, продуктом реакции является смесь оксидов железа(II) и (III) – железная окалина  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Горят в кислороде и органические вещества, например, метан, входящий в состав природного газа, с образованием оксида углерода (IV) и воды. Только с фтором кислород проявляет восстановительные свойства, в остальных же случаях является окислителем.

Кислород образует двухатомную молекулу, которую можно представить следующим образом. Расстояние между связями в молекуле O-O равняется 0,1207 нм, поэтому молекула довольно устойчива (рис.4.1.).

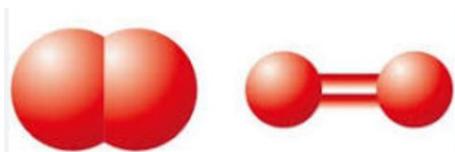


Рис.4.1. Шаро-стержневой модель молекулы кислорода.

Энергия диссоциации равна 494 кДж/моль. Распад молекулы на атомы происходит только при 2000 °С.

**Соединения кислорода со степенью окисления -2** К ним относится  $H_2O$ , оксиды различных элементов. Свойства оксидов, получение и свойства нам известны.

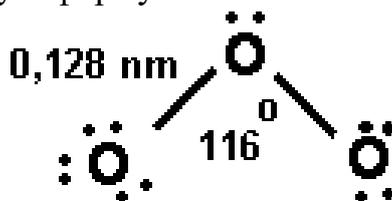
**Соединения кислорода с с.о. -1.**  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ , степень окисления кислорода в них равна  $O^{-1}$ . Так же образуются пероксиды и других элементов, например,  $KO_2$  (K, Cs), в которых с. O. равна -0,5.

**Соединения кислорода с с.о. +2.** Таким соединением является оксифторид  $OF_2$ .  $OF_2$  – газ, светло-желтого цвета. Его можно получить путем действия щелочи на фтор:  $2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$

**$O_2F_2$  диоксифторид.**  $O_2F_2$  - легколетучий газ, красного цвета. По строению диоксифторид похож на пероксид водорода  $H_2O_2$ .

**Соединения кислорода с с.о. +4.** Озон  $O_3$  - аллотропическое видоизменение кислорода. Озон можно так же представить в виде  $O^{+4} O_2^{-2}$ .

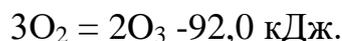
**Озон.** Озон впервые получен в 1785г. Ван-Мариумом. В 1840г. Женбей считал его новым элементом. Чистый озон получили в 1922 г. немецкие химики Розенфельд и Жваб. Озон – ядовитый газ, голубого цвета со специфическим запахом. Темп. плав. -251,5 С, Т кип. -112С и  $\rho = 1,62 \text{ г/см}^3$ . Молекула озона имеет угловую форму.



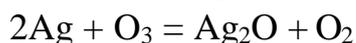
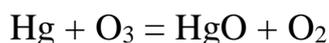
Центральный атом имеет  $sp^2$ -гибридизацию и соединен  $\sigma$ - и  $\pi$ - связями. Получают в условиях атмосферы при электрическом разряде. В земной коре имеется слой озона, который защищает Землю от вредных солнечных лучей и радиации.

Часто в процессах при которых выделяется атомарный кислород, также образуется озон. Озон получается при действии фтора на воду, при разложении пероксидов, а также при действии на воду радиации и электрического разряда.

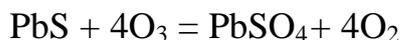
В лаборатории озон получают в озонаторе при электрическом разряде:



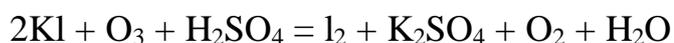
При обычных условиях озон окисляет металлы (Hg, Ag):



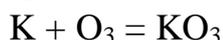
Сульфид свинца под действием озона легко окисляется.



Йодид калия тоже окисляется под действием озона в кислой среде:



Под действием озона калий образует осадок красного цвета – озонид калия:



Концентрация озона выше  $10^{-4}$  мг/л неблагоприятно действует на организм человека. Озон применяют для стерилизации воды, потому что он обладает дезинфицирующими свойствами. В результате реакции озона с окислителями органических веществ образуются свободные радикалы. Образование радикалов приводит к гибели клеток.

### 4.1.3. Сера

**Сера(Sulfur).** Несмотря на высокую химическую активность, сера довольно широко встречается в виде минерала, называемого самородной серой. Сера обычно вкраплена в различные горные породы, из которых ее легко выплавить. Самородная сера чаще всего имеет вулканическое происхождение. Месторождения серы обнаружены в Италии, США, Японии, России, Узбекистане.

Сера встречается так же в виде сульфидов; FeS – железный колчедан; ZnS – цинковая обманка; PbS – свинцовый блеск; Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – висмутовый блеск; CaSO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O – гипс; BaSO<sub>4</sub>; MgSO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O-горькая соль; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> • 10H<sub>2</sub>O глауберова соль. Сера встречается в составе нефти, угля. Сера имеет несколько аллотропических видоизменений.

*Ромбическая альфа-сера* (наиболее устойчивая модификация) – кристаллы, имеющие вид октаэдров. Она хрупкая в виде мелких кристаллов. Темп. плав. 112,8 С, ρ=2,07 г/см<sup>3</sup>.

В воде сера нерастворима, зато растворима в сероуглероде и бензоле. Ромбические кристаллы довольно устойчивы. В эту модификацию при комнатной температуре превращаются все прочие модификации.

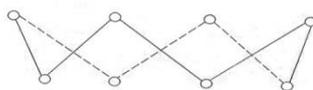
*Моноклинная бета- сера или призматическая сера* – модификация серы, которая получается при медленном охлаждении серы. Эта сера существует при температуре выше 95,6<sup>0</sup>С. При этом образуются длинные игловидные кристаллы моноклинной серы. Молекулы α и β – серы имеют кристаллы, отличающиеся взаимной ориентацией кольцевых молекул S<sub>8</sub>.

*Пластическая сера* – эластичная, во многом похожая на резину масса. Она является аморфной модификацией и состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепочек S<sub>∞</sub>, где ∞ достигает несколько тысяч.

Пластическая сера получается, если нагреть ромбическую серу почти до кипения и затем быстро вылить в стакан с холодной водой. Эта модификация серы обладает пластичностью в отличие от весьма хрупкой ромбической серы. Экспериментальное определение молекулярной массы показывает, что молекулы серы всегда состоят из восьми атомов. Различие в свойствах аллотропических видоизменений обусловлено не числом атомов в молекуле (как O<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>), а неодинаковой структурой и формой кристаллов. Такое явление называется *полиморфизмом*.

При температуре 119<sup>0</sup> С сера является жидкостью, при 160<sup>0</sup> С приобретает коричневый цвет. При 250<sup>0</sup> С уменьшается вязкость, а при 446,6<sup>0</sup>С кипит.

При низких температурах сера существует в виде S<sub>8</sub>. При повышении температуры молекулярная масса серы уменьшается. В парах серы S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub>, при (500<sup>0</sup>С), 1000<sup>0</sup>С переходит в S<sub>2</sub>, а при 2000<sup>0</sup>С - в S. Молекула серы S<sub>8</sub> имеет структуру «короны» (рис.4.2):

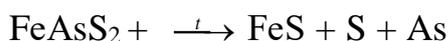


**Рис.4.2. Молекула серы S<sub>8</sub>**

Число масс природных изотопов:  $_{16}^{32}\text{S}$  (95,02%),  $_{16}^{33}\text{S}$  (0,75%),  $_{16}^{34}\text{S}$  (0,02%).

**Получение.** В США серу получают методом Франка. Он заключается в том, что нагретый водяной пар при температуре 170<sup>0</sup> С подают к сере. Сера начинает плавиться и выделяться на поверхности земли.

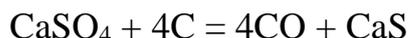
Сера может быть получена разложением мышьяковистого колчедана:



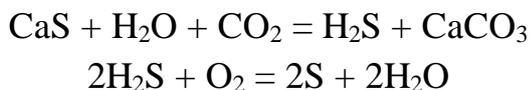
Чтобы получить серу из газов H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>, реакцию проводят при высокой температуре и в присутствии катализатора:



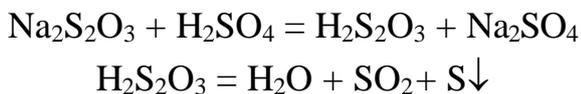
При действии углерода на сульфаты образуется:



При гидролизе сульфидов образуется сероводород, при окислении образуется свободная сера:

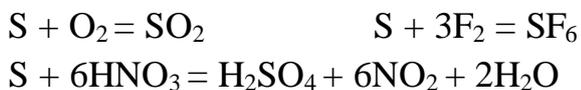


Для медицинских целей серу получают из тиосульфата натрия:

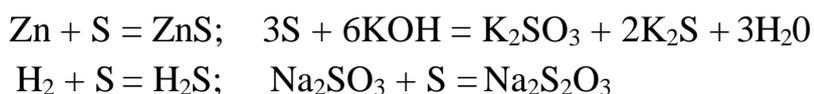


Серу применяют для получения  $\text{CS}_2$ , черного пороха, спичек, серных красок, иприта, серной кислоты и др.

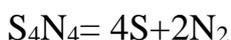
**Химические свойства.** В присутствии сильных окислителей сера ведет себя как восстановитель.



С восстановителями же как окислитель:



Сера с азотом образует несколько различных соединений:  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{S}_{15}\text{N}_2$ ,  $\text{S}_{16}\text{N}_2$ . Тетранитрид серы- твердое кристаллическое вещество, темп. плав.+178°C. При нагреве он самовоспламеняется:



Его также получают путем сплавления серы с аммиаком:

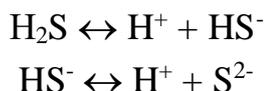


**Водородные соединения серы.**  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}_2$  неустойчивы в свободном состоянии, им соответствуют соли  $\text{MeS}$  и  $\text{MeS}_2$ .

$\text{H}_2\text{S}$ - это газ, тяжелее воздуха, с резким неприятным запахом тухлых яиц. Очень ядовит. Темп. плав. -60,3°C, темп. кип. -85,5°C.

Реакция разложения:  $\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{S}$

Сероводород переходит в жидкое состояние при температуре – 60° С. Он хорошо растворяется в воде, образуя при этом сероводородную кислоту или сероводородную воду. В 3 л воды растворяется 1л сероводорода. Эта кислота является слабым электролитом и диссоциирует ступенчато ( $K_1=6\cdot 10^{-8}$ ;  $K_2=10^{-14}$ ).



Средние соли сероводородной кислоты – **сульфиды**. Нерастворимы в воде, кроме солей  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , и имеют различную окраску; сульфиды свинца и железа  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  – черную,  $\text{ZnS}$  и  $\text{CaS}$  – белую,

сульфид марганца – телесного цвета, сульфид сурьмы  $Sb_2S_3$  – коричневого цвета,  $CdS$ ,  $SnS$ ,  $As_2S_3$  – желтую. Гидросульфиды – кислые соли сероводородной кислоты, хорошо растворимы в воде. К теплу сульфиды неустойчивы, при нагревании самостоятельно разлагаются на серу и металл.  $CuS$ (черный) - не растворяется в воде и в разбавленных кислотах.

$FeS$ (черный) – не растворяется в воде, зато хорошо растворим в кислотах.

$HgS$ (черный) – не растворим ни в воде, ни в конц. азотной кислоте, растворяется только в царской водке.

$PbS$ ,  $ZnS$ ,  $CuS$  – хорошо растворяются в азотной кислоте.

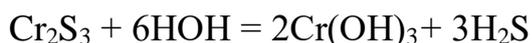
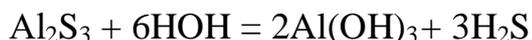
Имеются сульфиды переменного состава: от  $FeS_{1,01}$  до  $FeS_{1,14}$ .

$Na_2S$ ,  $CaS$  и  $BaS$  используются в качестве депиляторов.  $ZnS$  используются для получения люминоформных красок.

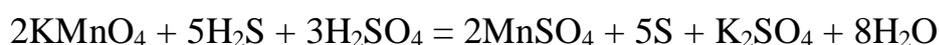
Сульфиды хорошо гидролизуются:



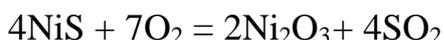
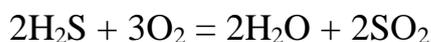
Сульфиды алюминия и хрома (III) подвергаются необратимому гидролизу:



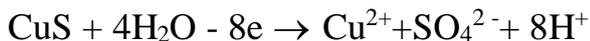
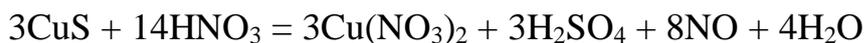
Все сульфиды являются сильными восстановителями, например  $H_2S$ :



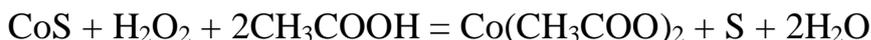
При горении сухого  $H_2S$  образуется оксид серы (IV) и вода:



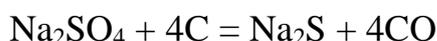
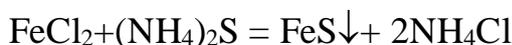
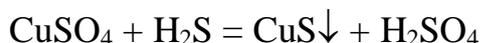
Очень сильные окислители окисляют сульфиды до сульфатов:



В кислой среде  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $HNO_3$  сульфиды могут окисляться до S или  $SO_4^{2-}$ :



Действием солей на  $H_2S$  или его соли получают сульфиды:



**Персульфиды.** Это соли сероводородной кислоты  $H_2S_2$ , их общая формула  $H_2S_n$ , где  $n=2,3, 4, \dots, 9$ .  $Me_2S_n$ , где может быть  $n=$  от 2 до 23 .

Очень важное значение имеют персульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов, соли аммония, пириты и др.

Персульфиды  $(NH_4)_2S_2$  проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Сульфиды олова образуют тиостанниты, а также тиостаннаты:



Персульфиды участвуют в реакции диспропорционирования:



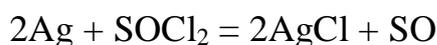
Эти соединения и окислители и восстановители:



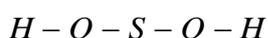
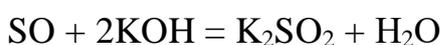
Персульфиды образуются в реакциях сульфидов и серы при расплавлении:



**Соединения серы  $S^{2+}$ .** Впервые оксид серы (II) был получен в 1928 году ученым Галлом. Его получают путем действия Mg или Ag на тионил хлорида, при выходе 80%.

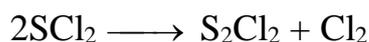


SO – бесцветный газ.  $T_{кип} = - 120^\circ S$ .



Сульфаниловая кислота, которая является сильным восстановителем.

Соединения серы с галогенами весьма неустойчивы.



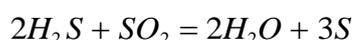
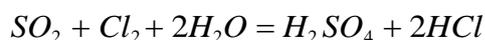
$SCl_2$  – жидкость, темно-красного цвета.

**Соединения серы  $S^{+4}$ .**  $SO_2$  – сернистый газ тяжелее воздуха с резким неприятным запахом. Молекула  $SO_2$  построена по ковалентному типу связи, ее полярность слабо выражена. При  $-10^\circ C$  и атмосферном давлении оксид серы (IV) превращается в жидкость, а затвердевает при  $-73^\circ C$ .  $SO_2$  хорошо растворим в воде (на 1 объем воды 40 объемов  $SO_2$ ). При конденсации

Образуется без цветная жидкость. Растворяясь в воде кислоту:

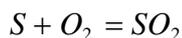


$SO_2$  – как окислитель, так и восстановитель:



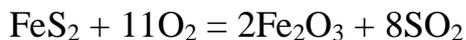
Реакция диспропорционирования:  $4SO_2 + 8KOH = 3K_2SO_4 + H_2S + 4H_2O$

**Получение.** Оксид углерода  $SO_2$  получают при горении серы в кислороде или действием сильных кислот на соли сернистой кислоты:



$SO_2$  получают обжигом серного колчедана  $FeS_2$  или серы.

Этим же способом оксид серы получают из  $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $Cu_2S$ :

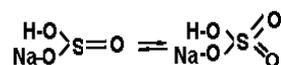
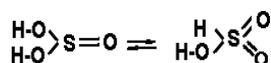


При растворении оксида серы  $SO_2$  в воде образуется сернистая кислота.

$H_2SO_3$  – эта кислота не существует в свободном виде, она может существовать только в растворах.



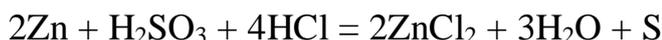
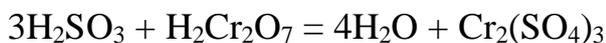
Имеет два вида таутомерных изомеров:



Диссоциирует по двум ступеням:

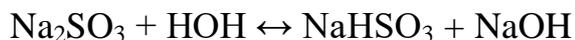


$H_2SO_3$  и ее соли проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.



Сульфиты нерастворимы в воде, кроме сульфитов щелочных металлов.

Растворимые сульфиты подвергаются гидролизу:



При действии на сульфиты сильных кислот:



При действии на них кислот образуются кислые соли:



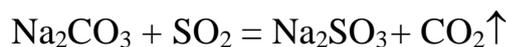
Сульфиты очень легко образуют комплексные соединения:  $Na_2[Me(SO_3)_2]$ ;



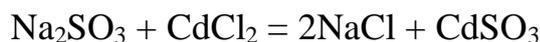
Кислые соли могут быть получены путем действия  $SO_2$  на сильные щелочи:



При действии на карбонаты оксидом серы  $SO_2$  выделяется газ:



Реакция обмена:

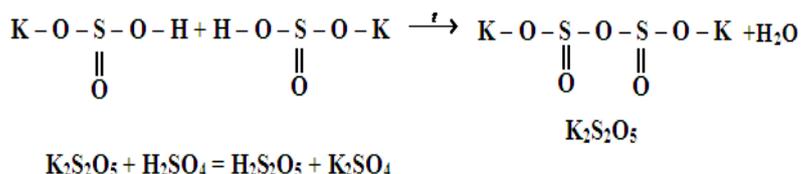


**Соли пиросернистой кислоты.** Если у сернистой кислоты отнять воду, то она превращается в пиросернистую кислоту:

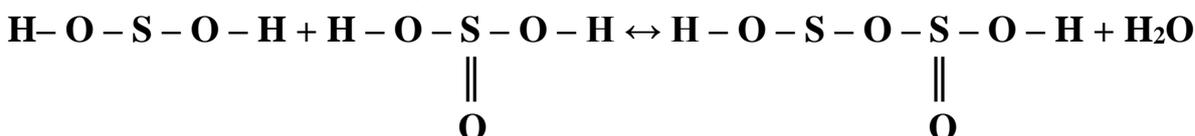


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  – кислота такого состава не существует, имеются соли пиросульфиты.

Пиросульфиты получают из гидросульфитов:



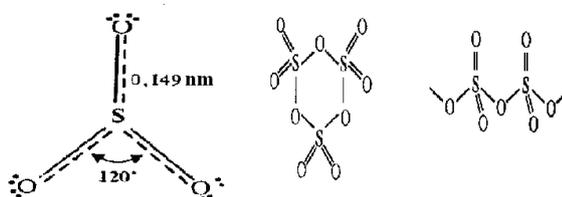
**Тиосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .** При длительном нагревании сульфаниловой и сернистой кислоты образуется тиосерная кислота:



Дитиосерная кислота ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) не существует в свободном виде, но имеются соли этой кислоты.

**Соединения серы  $\text{S}^{+6}$ .** К ним относятся соединения  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и серная кислота.

$\text{SO}_3$  - Триоксид серы или серный ангидрид. В газовой фазе имеет строение плоского треугольника. Молекула  $\text{SO}_3$  может полимеризоваться с образованием кольцеобразных или открытых зигзагообразных цепей рис. 4.3.  $\text{SO}_3$ , при  $44,5^\circ\text{C}$  конденсируется в бесцветную жидкость, затвердевающую при  $16,8^\circ\text{C}$ . Очень хорошо растворим в воде и концентрированной серной кислоте. Раствор  $\text{SO}_3$  в безводной серной кислоте называется *олеумом*.



**Рис.4.3. Полимеризация оксида серы  $\text{SO}_3$**

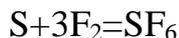
При растворении серного ангидрида образуется серная кислота:



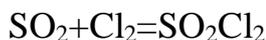
$\text{SF}_6$ -бесцветный газ, при температуре  $-50,5^\circ\text{C}$  переходит в жидкость.

Металлическим натрием молекула  $\text{SF}_6$  разлагается лишь при повышенных

температурах, а с водой и кислородом вовсе не взаимодействует. SF<sub>6</sub> - по химическим свойствам весьма инертен. Причиной является высокая энергия ионизации и максимальное число координации:



Оксид серы(IV) в присутствии катализатора действует на хлор и образуется *сульфурил хлорид*:

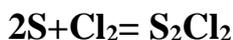


SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> гидролизуеться в присутствии следов влаги:



**Соединения серы с галогенами.** Дихлорид серы - S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - жидкость красного цвета, с резким неприятным запахом. Темп. кип. 80 С. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> растворяет в себе серу и используется в вулканизации каучука.

Его получают путем действия серы на хлор:



Так же существует соединение серы с хлором – тетрахлорид серы (SCl<sub>4</sub>). Темп. плав. -30 °С. Соединение серы с фтором S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> – бесцветное газообразное вещество. При -35 °С переходит в жидкое состояние.

Тетрафторид серы - SF<sub>4</sub> – бесцветный газ, при -40,4 °С переходит в жидкость.

Его получают действием фторида натрия на хлорид серы SCl<sub>2</sub> :



Единственным соединением серы с бромом является монобромид серы S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> – жидкость бурого цвета, при -46 °С переходит в твердое состояние.

#### 4.1.4. Серная кислота и ее свойства

**Свойства.** Безводная серная кислота – без цветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при 10,4°С, с водой смешивается в любых соотношениях. При растворении в воде выделяется большое количество теплоты, что может привести даже к закипанию раствора, поэтому **при смешивании серной кислоты с водой следует наливать серную кислоту в воду, а не наоборот!**

Конц. серная кислота (98%) энергично поглощает влагу и поэтому применяется для осушения газов.

**Получение.** Серную кислоту в промышленности получают двумя способами: *контактный* и *нитрозный*. Основным сырьем для получения серной кислоты являются пирит, сульфиды металлов и сера.

В нитрозном способе окисление проводят с помощью NO<sub>2</sub>:

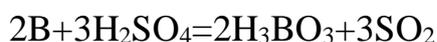
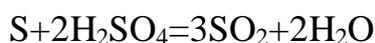


При взаимодействии полученного оксида с кислородом получается NO<sub>2</sub>.

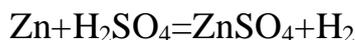
SO<sub>3</sub> поглощается в раствор серной кислоты, сначала получается *олеум* (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*SO<sub>3</sub>), а затем H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с малой концентрации. Обычно при нитрозном способе концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> доходит до 80%.

При контактном способе окисления SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub> проводят в присутствии платины. В настоящее время более популярен контактный способ. При этом способе в качестве катализатора используется V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или Pt. В результате обильных реакций, выделяется фосфор, мышьяк и их соединения, которые отравляют катализатор, и они должны быть обязательно исключены. При этом получается серная кислота с концентрацией 95-97%. Этим же способом получают SO<sub>3</sub>, который переходит в олеум (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*SO<sub>3</sub>).

**Свойства.** Конц. серная кислота является очень сильным окислителем.



При действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на металлы образуются различные продукты реакции. При взаимодействии разбавленной серной кислоты с активными металлами (Zn, Mg, Fe, Al) выделяется водород:



Пассивные металлы (Cu, Hg, Ag, Au, Pt) с разбавленной серной кислотой не реагируют.

Конц. серная кислота (98% и выше) не реагирует с Fe, Cr, Al, Au и Pt, но взаимодействует с пассивными металлами (Cu, Hg, Ag) в результате выделяется SO<sub>2</sub> :



При взаимодействии активных металлов (Mg, Zn, Ca) с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выделяются или SO<sub>2</sub>, или S, или H<sub>2</sub>S.



Серная кислота образует два типа солей: кислые и средние соли (K<sub>1</sub>=1\*10<sup>3</sup>; K<sub>2</sub>=1,2\*10<sup>-2</sup>). К нерастворимым солям серной кислоты относятся BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>. CaSO<sub>4</sub> является плохо растворимой солью.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> используется в промышленности для получения других кислот (HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH и др.), солей, удобрений, красок.

**Соли серной кислоты.** Сульфат натрия - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В виде кристаллогидрата Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*10H<sub>2</sub>O известен под названием *глауберова соль*. В природе встречается в виде минерала мирабилита, находит широкое применение в производстве стекол, кристаллографии.

В медицине глауберова соль используется как слабительное средство. Может применяться в качестве противоядия при отравлениях солями бария и свинца. Сульфат кальция -  $\text{CaSO}_4$  – встречается в виде кристаллогидратов:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс,  $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – алебастр.

Гипс используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Алебастр применяется как вяжущий материал в строительстве, а также в медицине для изготовления повязок и шин при переломах и в зубопротезировании для изготовления отливок.

Сульфат магния –  $\text{MgSO}_4$ - обычно кристаллизуется с семью молекулами воды  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Широко применяется в медицине. Внутрь используют в качестве слабительного, в виде инъекций – как спазмолитик, противосудорожное и обезболивающее средство.

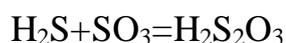
Сульфат меди -  $\text{CuSO}_4$ . Очень энергично присоединяет воду с образованием кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , называемого *медным купоросом*. Обладает вяжущим, антисептическим действием, поэтому применяется в глазной практике. В сельском хозяйстве широко используется для борьбы с вредителями растений.

Сульфат бария -  $\text{BaSO}_4$  – практически нерастворим в воде и в других растворителях. Применяют как рентгено контрастное вещество.

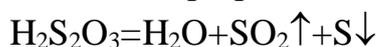
Алюмокалиевые квасцы (алюминий калий сульфат)  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Обладают вяжущим, противовоспалительным и кровоостанавливающим действием.

#### 4.1.5. Сложные кислоты серы

**Тиосерная кислота**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В свободном виде эта кислота не встречается, а существует в виде соли тиосульфата натрия -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  если при температуре  $-78^\circ\text{C}$  идет взаимодействие сульфида водорода и серного ангидрида, то образуется  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



При обычных условиях вещество быстро разлагается:

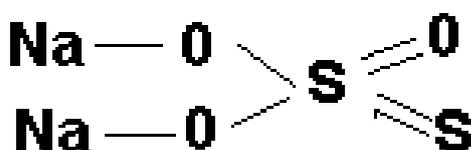


Тиосульфат натрия получают путем действия серы на сульфит натрия:

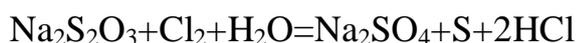


В этом ионе  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  один из атомов серы имеет степень окисления -2.

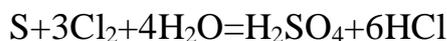
Структурная формула:



При взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с хлором образуются сульфаты, поэтому его называют «антихлором»:



Полученная сера, при действии хлора, окисляется до серной кислоты и ее солей:



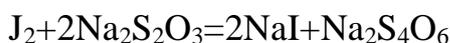
Конечными продуктами реакции будут - гидросульфат натрия и соляная кислота:



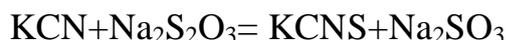
При действии на тиосульфаты бромной воды образуется сера:



При действии на тиосульфаты йодом образуются тетраионаты:



Натрий тиосульфат используется для удаления ядов (цианидов и т.д.) и для предотвращения вредного действия соединений As, Pb, Hg.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  применяется для лечения аллергии и нервных заболеваний. Тиосульфаты превращают цианиды в безвредные роданиды и предотвращают их губительное действие на организм:

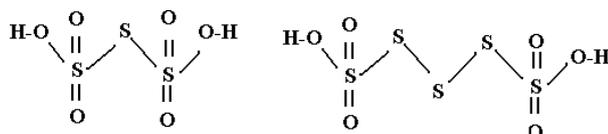


Тиосульфаты легко образуют комплексные соединения:



**Тионовые кислоты.** Эти соединения состоят из остатков серной кислоты, связанных друг с другом или непосредственно, или с помощью цепочек из атомов серы. Общая формула полиотионовых кислот:

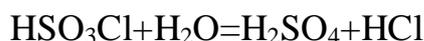
$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n=3,4,5,6,7,20$ ).  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ - дитион,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ - тетраион,  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  пентаион и др.:



**Хлорсульфоновая кислота**  $\text{HSO}_3\text{-Cl}$  – неполный хлорангидрид серной кислоты; получается при взаимодействии  $\text{SO}_3$  и  $\text{HCl}$ :



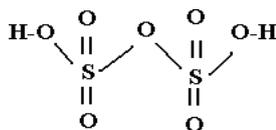
Нестойкое соединение и в присутствии следов влаги легко гидролизуется:



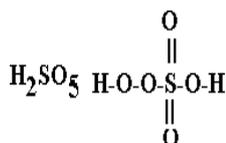
**Пиросерная кислота** -  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  - в виде бесцветных металлов. Она получается при отделении воды из серной кислоты:



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  - пиросерная кислота, или двусерная (дисульфат водорода) состоит из тетраэдрических структурных единиц  $\text{SO}_4$ , где роль мостика выполняет атом кислорода:



**Монопероксисерная кислота -  $\text{HOOSO}_3\text{H}$**  - это продукт неполного замещения атома водорода перекиси водорода на сульфогруппу:



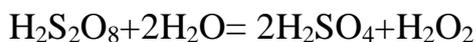
$\text{H}_2\text{SO}_5$  получается при растворении оксида серы(VI) в  $\text{H}_2\text{O}_2$  (безводная) и называется кислотой Каро:



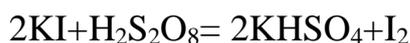
$\text{H}_2\text{SO}_5$  – кристаллическое вещество (темп. пл.  $45^\circ\text{C}$ ). Оно является сильным окислителем:



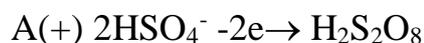
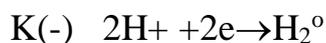
**Бипероксисерная кислота –  $\text{HSO}_3\text{-O-O-SO}_3\text{H}$** . Продукт замещения всех двух атомов водорода на сульфогруппу. Эмпирическая формула;  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – кристаллическое вещество. При растворении в воде образуется серная кислота и перекись водорода:



Бипероксисерная кислота считается сильным окислителем:



В промышленности  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и ее соли получают гидролизом 50% серной кислоты или ее гидросульфатов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  используют для получения пероксида водорода.

#### 4.1.6. Селен, теллур и полоний

Se, Te и Po имеют схожие электронные конфигурации. Это группа является подгруппой селена. Элементы имеют с.о. -2,+2,+4 и +6. Из этой группы только полоний (Po) проявляет металлические свойства и имеет металлическую кристаллическую решетку.

В свободном состоянии *селен* образует несколько аллотропных модификаций, обладающих различной внутренней структурой. Наиболее устойчивым является серый селен. Его кристаллы образованы бесконечными зигзагообразными цепями  $\text{Se}_\infty$ . Серый селен – полупроводник.

Аморфный селен представляет собой красно-коричневый порошок. Эта модификация с зигзагообразными молекулами  $Se_{\infty}$ , аналогичными  $Se_8$ .

*Теллур* известен в аморфной модификации, а также в виде кристаллов гексагональной структуры. И та и другая форма состоят из зигзагообразных молекул  $Te_{\infty}$ . Селен и теллур являются полупроводниками, при попадании света на селен увеличивается его проводимость в 1000 раз. Полоний внешне похож на свинец.

Известно 6 изотопов селена; самым распространенным является  $^{80}_{34}Se$  (79,9%).

В природе встречается 6 изотопов теллура: наиболее важен -  $^{130}_{52}Te$  (34,5%). Окислительные свойства убывают от кислорода к полонию, а восстановительные возрастают. Селен не взаимодействует с водой, но теллур при 160 °С взаимодействует и образует  $TeO_2$ :



Селен и теллур при действии кислот образует кислоты с общей формулой:  $H_2EO_4$  а полоний образует соли:



В ряду  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $H_2Po$  устойчивость молекул уменьшается, а сила кислот и восстановительные свойства возрастают.  $H_2Po$  сразу разлагается при получении. Свойства этих соединений приведены в таб.4.1.

Таблица 4.1. Свойства гидридов подгруппы селена.

Вещества	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
Темп. кип., °С	100	-60,4	-41,4	-2
Е-Н длина связи, нм	0,096	0,133	0,146	0,169
$K_1$ в растворе	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

**Селен (Selenium).** В природе встречается вместе с соединениями серы. Селен при сгорании на воздухе образует  $SeO_2$  (т.кип. 315°С).

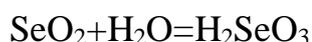
Хлорид селена нерастворим в разбавленной серной кислоте, а в концентрированной образует  $SeSO_4$ :



При взаимодействии селена с водородом образуется  $H_2Se$ :

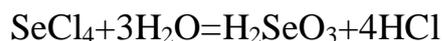


Его кислотные свойства сильнее, чем у  $TeO_2$  и легко растворяется в воде с образованием селеноватой кислоты:



$H_2SeO_3$  известна в свободном состоянии в виде твердого вещества. При нагревании легко дегидратирует.

SeCl<sub>4</sub>- твердое вещество (темп. п. 340-350°C). Легко гидролизуется и образует селеноватую кислоту



SeF<sub>6</sub>(газообразное вещество, темп. пл. -46,6 °S).

Селен, как и сера участвует в реакции диспропорционирования:



SeO<sub>3</sub> – белое стекловидное твердое вещество (темп. плав. 118,5°C). Легко реагирует с водой образуя селеновую кислоту:



Соли селеновой кислоты получают действием сильных кислот на селениды:



Селеновая кислота - H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> – белое кристаллическое вещество (темп. пл. 62,4 °C), очень гигроскопично. С водой образует кристаллогидраты с одной, двумя, четыре, шестью молекулами воды. Относится к числу сильных кислот (K<sub>1</sub>=1,2·10<sup>-3</sup>, K<sub>2</sub>=1,2·10<sup>-2</sup>), является более сильным окислителем, чем серная кислота, при нагревании легко разлагается.

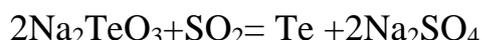
Селен образует следующие анионные комплексы: K[SeF<sub>5</sub>], K<sub>2</sub>[SeF<sub>6</sub>].

**Теллур (Tellurium).** Теллур обычно встречается вместе с серой и селеном.

**Природные соединения теллура.** Теллурид серебра (гессит) - Ag<sub>2</sub>Te, теллурид золота (клаверит) - Au<sub>2</sub>Te, сильванит - AgAuTe<sub>4</sub>.

Встречающиеся в природе радиоактивные изотопы с атомной массой 210-218. Самый устойчивый <sup>84</sup>210Po (время разложения 138,8 дней).

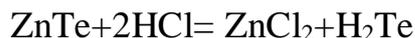
В обычном состоянии встречается как темно-серое, порошкообразное вещество или белые серебристые кристаллы. Теллур очень хрупкое вещество. Сначала на руду действуют TeO<sub>2</sub>, затем щелочью и SO<sub>2</sub>:



При горении теллура образуется оксид теллура TeO<sub>2</sub>. Теллур легко растворяется в щелочах и образует теллуриды и теллуриты:



Соединения теллура с водородом H<sub>2</sub>Te образуются при действии сильных кислот на ZnTe, например действием HCl:



H<sub>2</sub>Te – газообразное вещество со специфическим запахом (темп. кип -1,8C). Теллуриды считаются полупроводниками. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> используется для изготовления термобатареек. TeO<sub>2</sub> –бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде. H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> не устойчивая и слабая кислота. Если в состав H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> входит 2H<sub>2</sub>O, то образуется орто-теллуровую кислоту H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>. Серебряные соли этой кислоты имеют формулу: Ag<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>.

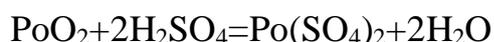
TeCl<sub>2</sub> и TeI<sub>2</sub> более устойчивые соли. TeI<sub>4</sub> образует комплексные анионы:



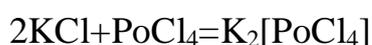
H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, потеряв воду, образует H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>.

TeO<sub>3</sub> не растворим в воде, но растворяется в щелочах. H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> является слабой кислотой (K<sub>1</sub>=2\*10<sup>-8</sup>, K<sub>2</sub>=5\*10<sup>-11</sup>).

**Полоний (Pollonium)** – бело-серебристый металл. (темп. плав. 254 °С). При взаимодействии с металлами образует полониды: Na<sub>2</sub>Po, PbPo, HgPo. Химические свойства PoCl<sub>2</sub> похожи на средние соли. Так же соединения типа Po(IV) образуют соли: Po(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Po(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. PoO<sub>2</sub> проявляет слабо кислотные свойства. PoO<sub>2</sub> при взаимодействии с кислотами ведет себя как основной оксид:



PoCl<sub>4</sub> очень легко образует анионные комплексы:



Селен широко применяется для изготовления стекла. При добавлении к свинцу теллура, его устойчивость к коррозии возрастает. Селен имеет большое биологическое значение. Установлено, что этот элемент оказывает большое влияние на ферментативные реакции и защитные свойства организма.

#### 4.1.6. Применение в медицине элементов 16 группы

Физиологическое значение кислорода огромно. Это единственный газ, который живые организмы могут использовать для дыхания. Отсутствие в течении нескольких минут кислорода вызывает остановку многих жизненно важных процессов в организме и приводит к гибели. Поглощаемый при дыхании кислород принимает участие в окислительно- восстановительных процессах, происходящих в организме, а затем выделяется с продуктами окисления органических веществ – водой, оксидом углерода и др. Как наземные, так и водные организмы дышат кислородом.

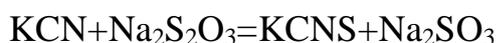
Кислород входит в состав всех биологических веществ таких, как вода, жиры, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты. Кислород составляет 64,4% живого организма. В спокойном состоянии человек употребляет 0,2641 л кислорода в минуту.

O<sub>2</sub> используется в качестве лекарственных препаратов при болезнях связанных с недостатком кислорода: болезни дыхания и кровеносной системы, при отравлениях угарными газами, цианидами и др. В медицинской практике используют карбоген, состоящий из 95% O<sub>2</sub> и 5% CO<sub>2</sub>. При нормальной динамике он предотвращает гипоксию мозга и омертвление тканей и органов.

Аллотропическое видоизменение кислорода озон  $O_3$  используют для дезинфекции воздуха и воды. В человеческом организме содержится около 140 г серы. Суточная потребность организма в сере составляет 1 г. Сера входит в состав многих органических веществ таких, как- аминокислоты (цистеин, цистин), гормоны (инсулин), витамины (группы В).

Аминокислоты, содержащие в своем составе серу выполняют роль переносчиков водорода. Цистеин, цистин др. защищают организм от радиоактивного влияния.

Серу с древних времен используют как лекарственное средство. Тиосульфат натрия используют при отравлении цианидами, галогенами, тяжелыми металлами As, Pb, Hg.  $Na_2S_2O_3$  превращает галогены в безводные соли, а цианиды – в роданиды.:



As, Pb, Hg образовав безвредные сульфиды выводятся из организма. Кроме того,  $Na_2S_2O_3$  используют при аллергических и нервных заболеваниях.  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  используют при отравлении барием и свинцом. В медицине широко применяются такие лекарства, как норсульфазол и этазол, которые так же содержат серу.

Селен тоже имеет важное биологическое значение. В сетчатке глаза человека, животных и птиц имеется селен в небольших количествах. Он имеет большое значение для отчетливости зрения. В сетчатке глаза орлов, которые обладают острым зрением, селена оказалось в 100 раз больше, чем у человека. Поэтому селен называют «элементом зрения».

### ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ: МЕТОД «ДОМИНО».

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Элементы 16 группы	Элемент зрения
Сколько электронов на внешнем подуровне	Кислород, сера, селен, теллур, полоний
Кем был открыт и кем был назван кислород	Два
Из чего получают самый чистый кислород?	Дж.Пристли, Лавуазье
С какими элементами кислород не взаимодействует?	Разложением перманганата калия.
Когда и кем был открыт Озон?	Золото, платина, галогенами и

	инертными газами
Как встречается сера в природе?	1922 году. Разенфельд и Жваб
Какие аллотропии у серы?	В свободном виде, железный колчедан, цинковый и висмутовые блески, гипс, алебастр, глауберова соль и т.д.
Получение серы	Ромбик, моноклиник или призматик, пластик.
Степени окисления серы	При обжигании руд, выделением при нагревании, после при перегонки.
Получение кислорода в промышленности	-2, 0,+2,+4,+6
Какие сульфиды растворяются в воде?	При фракционном перегонке жидкого воздуха
С каких свойств серы пользуются в аналитической химии?	Сульфиды натрия, калия и аммония
Почему сера образует поликислоты	Не растворения многих сульфидов в воде и с образования осадков разного цвета.
Формула кислоты Каро	Свойства образования -S-S- связи
Методы получения серной кислоты	$H_2SO_5$
Значения элементов группы в медицине	Контактный и нитрозный
Как ещё называют элемент селен?	Без кислорода не возможно представить жизнь, в живом организме аминокислоты содержащие в составе S выполняют функцию переносчика $H_2$ .

## Лабораторная работа №9. Элементы 16-й группы (Халькогены). Кислород и сера, их соединения и свойства

### ОПЫТЫ

**Приборы и посуда:** штатив с лапкой, колбы на 150-200 мл с пробками, пробирки, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашечка и тигель, кристаллизатор, изогнутые стеклянные трубки с пробкой, пробки, горелка, стеклянная палочка, химический стакан, фильтровальная бумага, лучинки, воронка, лакмусовая бумага, приборы для получения  $O_2$  и  $H_2S$  (как на рис 86 и 88),

**Реактивы и материалы:** Цинк (гранулы), стружки магния, оксид марганца (IV), кристаллические: перманганат калия, сера, хлорат калия, сульфид железа, сульфид натрия, сахарная пудра, уголь.

**Растворы:** конц. растворы:  $HCl$  ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>);  $H_2SO_4$  ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>);  $HNO_3$  ( $\rho=1,4$  г/см<sup>3</sup>);  $NaOH$ , 2 н растворы серной кислоты, соляной

кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия (5 н), 0,5 н растворы: хлорид бария, сульфид аммония, сульфид натрия, хлорид железа (III), перманганат калия, дихромат калия, тиосульфат натрия, хлорид натрия, сульфат цинка, сульфат кадмия, иодит калия, сернистокислого натрия, хлорная вода, бромная вода и иодная вода, сероводородная вода. синий лакмус, фенолфталеин.

### 1-опыт. Получение кислорода

#### а) Получение кислорода при разложении перманганата калия

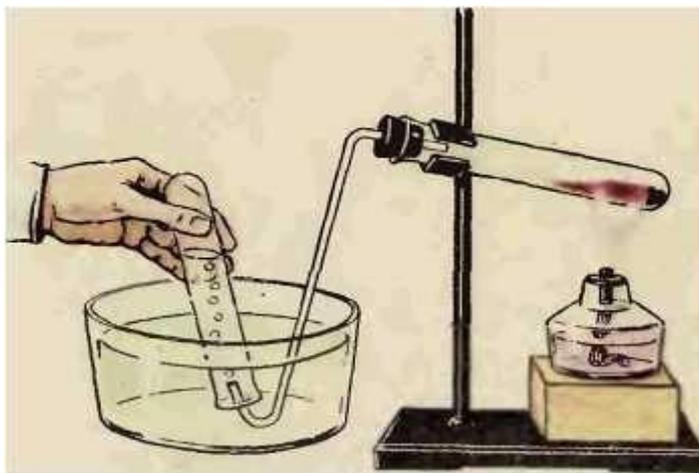
Укрепить вертикально в штатив сухую пробирку и насыпать туда на 1/3 часть пробирки порошок перманганата калия. Закрепить пробирку пробкой, изогнутой стеклянной трубкой и собрать прибор как на рис 4.4. Приготовить для сбора газа 3 колбы, с пробкой на 150-200 мл и наполнить водой. Опустить колбы вниз отверстием в кристаллизатор с водой. Осторожно нагревать пробирку и наблюдать вытеснение воды из колбы, в связи с заполнением его с кислородом. После заполнения колбы, закрыть колбу пробкой под водой, оставив в колбе немножко воды и вынуть из кристаллизатора. Таким образом заполнить все колбы. Написать и уравнять уравнение разложения перманганата калия. Колбы с кислородом оставить для следующих опытов.



рис. 4.4. Прибор для получения кислорода.

#### б) Получение кислорода при разложении хлората калия

Взять сухую пробирку и насыпать туда 0,2 гр хлората калия. Укрепить пробирку в штатив вертикально (рис.4.5). Хлорат калия должен быть чистым. Если в хлорате калия будут бумажки, уголь или другие, или при трении и под воздействием температуры он может взорваться. Пробирку осторожно, до расплавления соли нагревать. Прекратить нагревание и опустить в пробирку тлеющую лучинку. Загорается ли лучинка? Выделяется ли кислород? Затем в эту же пробирку добавить 0,1 гр оксида марганца (IV) и опять немножко нагреть. Прекратив нагревание опять опустить тлеющую лучинку. Теперь лучинка загорается? Какую функцию выполняет  $MnO_2$ ? Написать уравнение реакции и уравнять.



**Рис.4.5. Прибор для получения кислорода.  
2-опыт. Окислительные свойства кислорода**

**а) Горение серы в кислороде**

Возьмите первую колбу с кислородом, полученную в предыдущем опыте (1-а). В железную ложечку положите маленький, как горошинку, кусочек серы, зажгите его в пламени горелки до горения серы и сразу внесите ложечку в колбу с кислородом (рис.4.6), постепенно опуская ложечку.



**Рис.4.6. Горение серы в кислороде.**



**Рис.4.7. Горение углерода в кислороде.**

Наблюдайте изменение интенсивности горения серы в кислороде. После сжигания серы вынимайте ложку и закрыв колбу пробкой, хорошо взболтайте. Проверьте рН среды раствора лакмусовой бумагой. Какой оксид образуется при горении серы в кислороде? Написать уравнение реакции и уравнять.

**б) Горение углерода в кислороде**

Возьмите вторую колбу с кислородом, полученную в предыдущем опыте (1-а). На конце тонкой стальной проволоки прикрепите маленький, как горошинку, кусочек угля. Раскалите на пламени горелки до горения угля и сразу внесите проволоку в колбу с кислородом (рис-4.7), постепенно опуская ложечку. Помогает кислород горению угля? Какой оксид образуется при горении угля в кислороде? После сжигания угля, вынуть проволоку и закрыв колбу пробкой, хорошо взболтайте. Проверить среду раствора с лакмусовой бумагой. Написать уравнение реакции и уравнять.

### с) Горение металлического натрия в кислороде

Взять маленький кусочек натрия (натрий хранится под керосином, руками держать запрещается) высушить фильтровальной бумагой и положить на железную ложечку. Зажечь его в пламени горелки до горения и сразу внести ложечку в колбу с кислородом, полученном в 1-а опыте, постепенно опуская ложечку. Наблюдать горение натрия в кислороде. Какой оксид образуется при горении натрия в кислороде. После сжигания вынуть ложечку и закрыв колбу пробкой, хорошо взболтать. Проверить среду раствора с 2 каплями фенолфталеина. Написать уравнение реакции учитывая, что при горении натрия образуется ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) и уравнять.

### 3-опыт. Расплавление серы

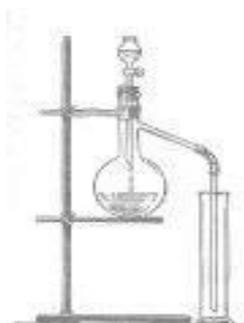
#### Получение пластической серы

Пробирку наполнить до четверти ее объема серой и укрепить в держателе и встряхивая осторожно нагревать. Сера расплавится при температуре  $119,3^\circ\text{C}$ . При  $160^\circ\text{C}$  начинает чернеть. При более  $200^\circ\text{C}$  станет темно-коричневой и увеличивается ее вязкость. При увеличении температуры за  $250^\circ\text{C}$  ее вязкость опять уменьшается. При  $400^\circ\text{C}$  сера становится легко подвижным темно-коричневым раствором. При  $440^\circ\text{C}$ , вскипая образует темно-желтые пары. Не переставая нагревать вылить тонкой струей в стакан с холодной водой. Если сера при этом загорится, закрыть отверстие пробирки крышкой тигля. Вынуть полученную массу из воды и убедиться в ее эластичности. Объясните происходящие изменения серы при нагревании.

### 4-опыт. Получение сероводорода и его свойства.

#### а) Получение сероводорода и его горение.

Собрать прибор как на рис. 4.8. Пробирку наполнить до четверти ее объема измельченным сульфидом железа и долить 6-7 капель



концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Если реакция не идет бурно, то пробирку слегка нагреть. Когда начнется энергичное выделение газа, зажечь его у отверстия газоотводной трубки и наблюдать горение сероводорода. Написать уравнения реакций получения, неполного и полного горения сероводорода. Определите окислитель и восстановитель.

Рис.4.8. Для получения сероводорода.

#### б) Растворение сероводорода в воде

Собрать прибор как на рис. 4.8. В колбу положить немножко сульфида железа, а в капельную воронку налить концентрированный раствор  $\text{HCl}$ . Выделяющийся газ пропустить через газоотводную трубку в пробирку с водой на несколько минут. Испытать полученный раствор лакмусом. Написать ступенчатую диссоциацию серноватистой кислоты.

#### **д) восстановительные свойства сероводорода**

Взять 3 пробирки. В первую налить 5-6 капель раствора  $\text{KMnO}_4$ . Во вторую 5-6 капель – раствора бихромата калия, в третью столько же  $\text{FeCl}_3$ . В первую и вторую пробирку налить по 2-3 капли 2 н серной кислоты. Во все пробирки налить по несколько капель сероводородной воды или раствора сульфида натрия. Взбалтывая пробирку, обратите внимание на появление мути во всех пробирках. Написать уравнения реакций и уравнивать методом полуреакции.

#### **5-опыт. Получение сульфидов металлов**

Налить в пробирки по 5-6 капель раствора растворимых солей цинка, марганца, кадмия и меди по отдельности.

Во все пробирки налить по 2-3 капли сульфида аммония или натрия и наблюдать выпадение осадков:  $\text{ZnS}$  (белый),  $\text{MnS}$  (кофейный),  $\text{CdS}$  (желтый),  $\text{CuS}$  (черный). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Отделите осадки методом декантации (промойте осадки водой) и налейте на осадки 2 н раствор соляной кислоты. Наблюдайте какой осадок растворяется в кислоте. Написать уравнения реакций и объясните растворение осадков, пользуясь произведением растворимости осадков. (10 таблица).

### **КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ**

#### **1-опыт. Свойства соединений серы (IV)**

##### **1. Восстановительные свойства сульфитов**

а) Возьмите 2 пробирки, в первую пробирку налейте 5-6 капель раствора  $\text{KMnO}_4$  и добавьте 2-3-капли 2 н серной кислоты. Во вторую пробирку налейте 5-6 капель  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавьте 2-3 капли концентрированной серной кислоты. В каждую пробирку добавьте, до изменения цвета раствора, раствор сернистокислого натрия. Напишите уравнения реакций и уравняйте методом полуреакции.

б) В две пробирки по отдельности налейте по 3-4 капли бромной и йодной воды и добавьте в каждую пробирку по 5-6 капли сернистокислого натрия. Напишите уравнения реакций, наблюдая исчезновение окраски растворов. Уравняйте методом полуреакции, определите окислитель и восстановитель.

##### **2. Окислительные свойства сульфитов**

Берите 2 пробирки, в первую пробирку наливайте 5-6 капель раствора  $\text{KI}$  и добавьте 2-3 капли 2 н серной кислоты. Во вторую пробирку наливайте 5-6 капель раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . И добавьте в каждую пробирку по 5-6 капли сернистокислого натрия. Напишите уравнения реакций наблюдая выпадения белого осадка, Уравняйте методом полуреакции, определяйте окислителей и восстановителей.

## 2-опыт. Качественная реакция на ион $\text{SO}_3^{2-}$

Налейте в пробирку 1 мл свежеприготовленного раствора сернистоокислого натрия и добавьте 1 мл раствора хлорида бария. Наблюдайте выпадение белого осадка. К полученному осадку налейте разбавленный раствор соляной кислоты и наблюдайте растворение осадка и выделение газа оксида серы (IV). Напишите уравнение реакции.

## 3-опыт. Разбавление концентрированной серной кислоты

В  $\frac{1}{4}$  часть пробирки налейте воды и при перемешивании стеклянной палочкой осторожно маленькой струйкой приливайте конц. раствор серной кислоты. Обратите внимание на нагревание пробирки. Объясните почему нельзя наливать воду в кислоту при разбавлении конц. серной кислоты.

## 4-опыт. Дегидратирующие свойства серной кислоты

а) В пробирку налить 3-4 капли конц. раствор серной кислоты. Опустите спичку в раствор. Объясните причину почернения спички.

б) В  $\frac{1}{5}$  часть пробирки насыпьте сахарную пудру. Капните в сахарную пудру 2-3 капли воды и сделайте кашицу. К кашице налейте 4-5 капель конц. серной кислоты, перемешивайте стеклянной палочкой. Через некоторое время, прекращая перемешивание, оставьте палочку вертикально. Напишите уравнение реакции, наблюдая реакцию.

## 5-Опыт. Взаимодействие серной кислоты с металлами.

а) Взять две пробирки и в каждую налить по 8-10 капель 2 н серной кислоты. В первую пробирку положить маленький кусочек меди, а во вторую пробирку- 1 гранулу цинка. Пробирки осторожно нагреть на слабом огне. Объясните почему в пробирке с медью не идет реакция. Напишите уравнение реакции.

б) Взять две пробирки и в каждую налить по 8-10 капель конц. раствор серной кислоты. В первую пробирку положить маленький кусочек меди, а во вторую пробирку- 1 гранулу цинка. Пробирки осторожно нагреть на слабом огне. Выделение  $\text{SO}_2$  из обеих пробирок можно определить по запаху. При дальнейшем нагревании пробирки с цинком, можно наблюдать помутнение раствора, затем появляется запах сероводорода. Напишите уравнения реакций учитывая, что во всех трех случаях с цинком образуется  $\text{ZnSO}_4$ , в первом случае серная кислота восстанавливается до  $\text{SO}_2$ , во втором случае- до S, в третьем случае- до  $\text{H}_2\text{S}$ . Уравняйте реакции методом полуреакции.

### 6-опыт. Получение и разложение тиосерной кислоты

В пробирку влить 8-10 капель раствора тиосульфата натрия и добавить 3-4 капли 2 н раствора серной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора через некоторое время. Напишите структурную формулу тиосерной кислоты. Напишите уравнение реакции. Определите окислитель и восстановитель.

### 7-опыт. Влияние галогенидов на тиосульфат натрия.

Взять 3 пробирки, и в каждую прилить по 8-10 капель раствора тиосульфата натрия. В первую пробирку прилить 5-6 капель хлорной воды, обратите внимание на выпадение осадка и растворение выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции. Во вторую пробирку прилить 5-6 капель бромной воды, растворится ли выпавший осадок при избытке бромной воды? В третью пробирку прилить 5-6 капель иодной воды и наблюдать обесцвечивание раствора. Здесь протекает следующий процесс- образование безцветного тетраионата натрия:



В реакции два тиосульфат аниона ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) переходят в анион тетраионата ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Основываясь на данных опыта, сравните окислительные свойства галогенов.

### 8-опыт. Качественная реакция на ион $\text{SO}_4^{2-}$

Налить в пробирку 5-6 капель раствора хлорида бария и долить 2н раствор серной кислоты. Наблюдайте выпадение белого осадка. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. К полученному осадку налейте разбавленный раствор соляной кислоты. Растворяется ли осадок?  $\text{Ba}^{2+}$  является качественным ионом для иона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

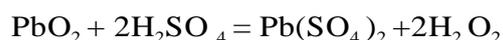
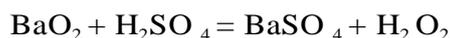
### Вопросы и задание

1. При каких степенях окисления сера проявляет только окислительные и только восстановительные свойства? Приведите примеры.
2. Приведите пример растворимых и нерастворимых в водной и в кислой среде сульфидов. (по таблице растворимости)
3. Напишите способы получения оксида серы (IV).
4. Можно ли высушить  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HBr}$ , и  $\text{HI}$  с помощью концентрированной серной кислоты? Напишите уравнения реакций.
5. Напишите структурную формулу серосодержащих кислот.
6. Напишите и уравняйте методом полуреакции взаимодействие конц. и разбавленных кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  с  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Fe}$ .

7. Методом молекулярных орбиталей объясните образование кислорода, оксида азота (II) и оксида углерода (II). Как меняется количество связей и свойства молекул в ряду  $O_2, NO, CO$ ?

8. Напишите уравнения реакций воды со следующими оксидами  $CO_2, SO_3, N_2O_3, P_2O_5, Na_2O, CaO, CrO_3, Mn_2O_7, BaO, K_2O$ . Какие из них взаимодействуют с  $H_2SO_4$  и какие с  $Ba(OH)_2$ ? Напишите уравнения реакций.

9. Основываясь на следующих реакциях, напишите структурную формулу соединений  $BaO_2$  и  $PbO_2$ :



10. Сколько хлората калия и перманганата калия нужно взять для получения 40 л кислорода?

11. Напишите получение кислорода при электролизе разбавленной серной кислоты.

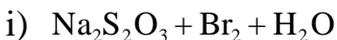
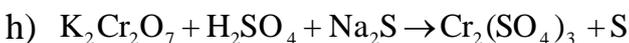
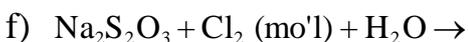
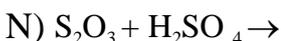
12. Какими аллотропическими модификациями обладает сера? Чем они отличаются от аллотропических модификаций кислорода?

13. Напишите электронную формулу O, S, Se, Te.

14. Напишите уравнения реакций получения водородных соединений S, Se и Te.

15. Как меняется сила, восстановительные свойства и устойчивость в следующем ряду  $H_2S, H_2Se$  и  $H_2Te$  кислот?

16. Закончивайте и уравняйте следующие уравнения реакций:



17. Напишите уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде для следующих солей:  $BaS, (NH_4)_2S, K_2SO_3, (NH_4)_2SO_4, CuSO_4, Cr_2S_3$

18. При горении смеси сероводорода с кислородом выделилось 100 мл  $SO_2$ . 50 мл кислорода осталось в избытке. Определить объёмную долю сероводорода и кислорода в смеси.

19. При взаимодействии 0,1 М раствора тиосульфата натрия с избытком серной кислоты выделилось 4,8 г серы. Определите объем раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

20. Какой объем воздуха при н.у. нужно взять для обжига 5т пирита, содержащего в составе 70 %  $\text{FeS}_2$ ?

21. Закончите уравнения реакций конц. серной кислоты со следующими веществами и уравняйте:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} =$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P} =$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg} =$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} =$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag} =$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} =$

### Вопросы и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения гидролиза следующих солей:



2. Какие степени окисления проявляет сера? Напишите их электронную конфигурацию.

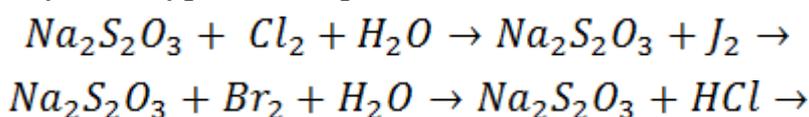
3. При каких степенях окисления сера может быть и окислителем, и восстановителем? Приведите примеры.

4. Закончите следующие уравнения реакций:



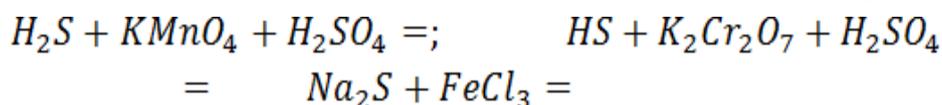
5. Как меняются энергия ионизации и сродство к электрону в ряду S-Se-Te-Po?

6. Закончите следующие уравнения реакций:



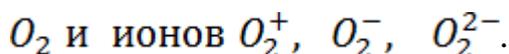
7. Приведите примеры соединений серы, применяемые в медицине.

8. Закончите и уравняйте ионно-электронным методом следующие уравнения реакций, показывающие восстановительные свойства сероводорода:



9. Напишите структурные формулы серосодержащих кислот.

10.10. Объясните методом молекулярных орбиталей строение молекулы



11. При взаимодействии в кислой среде перманганата калия с 3% раствором перекиси водорода выделяется 1,12 л кислорода. Определите количество 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  взаимодействующей в реакции.

### Обучающая задача и способы её решения:

**Задача:** В реакции  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$  начальная концентрация  $SO_2$  и  $O_2$  равна 0,4 моль/л, равновесная концентрация  $SO_3$  - 0,03 моль/л.

Определите равновесную концентрацию  $SO_2$  и  $O_2$ .

Дано:  $[SO_2]_{нач.} = [O_2]_{нач.} = 0,04 \text{ моль/л}$

$[SO_3]_{рав.} = 0,03 \text{ моль/л}$

Решение: по уравнению реакции для образования 0,03 моль  $SO_3$  израсходовано 0,03 моль  $SO_2$  и 0,015 моль  $O_2$

Отсюда:  $[SO_2]_{рав.} = 0,04 \text{ моль/л} - 0,03 \text{ моль/л} = 0,01 \text{ моль/л}$

$[O_2]_{рав.} = 0,04 \text{ моль/л} - 0,015 \text{ моль/л} = 0,025 \text{ моль/л}$

### Тестовые задания

#### 1-задание

1. Значение селена в медицине

- 1) Имеет свойства защиты
- 2) влияет на ферментные реакции
- 3) влияет на способность зрения
- 4) превращает световую энергию в электрическую энергию
- 5) не имеет физиологического значения
- 6) оказывает окислительное действие

A) 1,2,5,6    B) 1,2,3,4    C) 2,3,5,6    D) 3,4,5,6    E) 3,4,5

2. При горении смеси сероводорода с кислородом выделилось 100 мл  $SO_2$ . 50 мл кислорода осталось в избытке. Определить объёмную долю сероводорода и кислорода в смеси.

A) 20    B) 40    C) 50    D) 60    E) 80

3. Какие продукты образуются при взаимодействии S, P, F,  $H_2O$  и  $SiO_2$ ? 1)  $SF_6$  2)  $SiF_4$  3)  $O_2$  4) HF 5)  $PF_3$  6)  $PF_5$  7)  $SF_2$

A) 1,5,2+3,2+3    B) 1,6,4+3,2+3    C) 7,5,2+3,2+3

D) 1,5,2+3,2+7    E) 1,6,7+3,7+3

4. В какой реакции серная кислота проявляет окислительные свойства?

A)  $Ag + H_2SO_4(\text{конц.}) =$     B)  $MgO + H_2SO_4 =$     C)  $Cu(OH)_2 + H_2SO_4 =$

D)  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2S =$     E)  $Al(OH)_3 + H_2SO_4 =$

5. Какие вещества образуются в результате следующей реакции?

$Na_2S_2O_3 + 2HCl =$

1) NaCl    2)  $H_2O$     3)  $SO_2$     4)  $Na_2S$     5) S    6)  $Na_2SO_4$     7)  $SO_3$

A) 2,3,4,6    B) 3,5,6,7    C) 1,5,3,2    D) 1,2,7,6    E) 1,3,5,7

6. Укажите продукты восстановления монопероксосерной и дипероксосерной кислоты.

- 1)  $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_5 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$                       2)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_5$   
3)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$                       4)  $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2\text{KHSO}_4 + \text{J}_2$   
A) 1,2                      B) 3,4                      C) 2,3                      D) 1,3,4                      E) 4

7. Какие соединения серы входят в состав пероксосоединений?

- 1) пиро или бисерная кислота ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ); 2) пероксимоносерная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ )  
3) пероксидесерная кислота ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ); 4) тритионовая кислота ( $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ );  
5) тетратионовая кислота ( $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ )  
A) 1,2                      B) 2,3                      C) 3,4                      D) 4,5                      E) 2,3,4,5

8. Укажите коэффициенты реакции окисления серы



- A) 1,3,1,3,1; B) 1,6,1,6,2; C) 1,2,1,2,2; D) 1,6,1,3,2; E) 1,2,1,2,2

9. Какие продукты образуются при взаимодействии S с P, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>?

- 1)  $\text{S} + \text{F}_2 = \text{SF}_4$                       2)  $\text{S} + \text{F}_2 = \text{SF}_6$                       3)  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$   
4)  $2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_3$                       5)  $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$                       6)  $\text{H}_2 + 2\text{S} = \text{H}_2\text{S}_2$   
A) 1,3,6                      B) 2,4,6                      C) 1,3,5                      D) 2,3,5                      E) 1,2,3,4,5,6

10. Укажите реакцию получения самого чистого кислорода.

- 1)  $\text{KClO}_3 = 3\text{KCl} + 3\text{O}_2$ ;                      2)  $\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$                       3) из воздуха  
4)  $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ ;                      4)  $2\text{H}_2\text{O}$  (электролиз)  $= 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   
A) 1                      B) 2                      C) 3                      D) 4                      E) 5

## 2-задание

1. Укажите соль серной кислоты, которая не разлагается даже при 1000<sup>0</sup>С

- 1)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3)  $\text{BaSO}_4$  4)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  5)  $\text{HgSO}_4$  6)  $\text{AgSO}_4$   
A) 1,2,3                      B) 2,3,5                      C) 4,5,6                      D) 3,4,5                      E) 1,4,5

2. Укажите уравнение реакции получения в лабораторных условиях H<sub>2</sub>S.

- 1)  $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ;                      2)  $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$ ;                      3)  $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$ ;  
4)  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$                       5)  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
A) 1                      B) 2                      C) 3                      D) 4                      E) 5

3. Укажите продукты реакции  $2\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

- A)  $\text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$                       B)  $\text{I}_2 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$                       C)  $\text{HI} + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$   
D)  $\text{I}_2 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$                       E)  $\text{KIO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

4. До какого вещества окислит концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> серу и углерод?

- 1)  $\text{SO}_3$  2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  4)  $\text{CO}_2$  5)  $\text{H}_2\text{CO}_3$  6)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  7)  $\text{SO}_2$   
A) 1,4                      B) 2,5                      C) 7,4                      D) 3,6                      E) 2,3

5. Укажите природные соединения серы

- 1) Свинцовая блеск ( $\text{PbS}$ ) 2) Цинковая обманка ( $\text{ZnS}$ ); 5)  $\text{CuSO}_4$  3)  
Железный колчедан ( $\text{FeS}_2$ ); 4) Халкопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ); 6)  $\text{ZnSO}_4$  A)  
1,2,3,6                      B) 3,4,5                      C) 1,2,3,4,5 D) 2,3,4,5,6 E) 1,2,3,4

6. При разложении какого вещества выделяется кислород?  
 А)  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$       В)  $\text{HgO}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$   
 С)  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HgO}$       D)  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$   
 Е)  $\text{HgO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$
7. Какие катализаторы применяются при окислении  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ ?  
 А)  $\text{Fe}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$       В)  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   
 С)  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ,  $\text{Ag}$       D)  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ,  $\text{Pt}$       Е)  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$
8. Сколько атомов в пластической сере?  
 А) 2-атома, похож на резину;    В) 8-атом. Расположены зигзагообразно;  
 С) бесконечное количество атомов;    D) В качестве полимерной модификации;  
 Е) отдельные атомы серы.
9. Укажите конфигурацию иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и тип гибридизации его молекулы.  
 А)  $sp^2$ ; треугольный    В)  $sp^2$ ; тетраэдр    С)  $sp^3$ ; тетраэдр  
 D)  $sp^3$ ; треугольный    Е)  $sp^3d$ ; тетраэдр
10. Сколько тонн колчедана с массовой долей серы 42,4% нужно взять для получения 30 тонн серной кислоты?  
 А) 10      В) 23      С) 40      D) 50      Е) 60

### 3-здание

1. Укажите максимальную и минимальную степень окисления и максимальную валентность кислорода.  
 А) -2,+2,2    В) -2,+2,4    С) -2,2,4    D) -1,1,2    Е) -2,0,3
2. Какой газ в составе воздуха будет причиной окисления серебра?  
 А)  $\text{SO}_2$     В)  $\text{NO}_2$     С)  $\text{H}_2\text{S}$     D)  $\text{CO}_2$     Е)  $\text{CO}$
3. Укажите вещество, применяемое для регенерации воздуха подводных лодок и закрытых помещений.  
 А)  $\text{Na}_2\text{O}$     В)  $\text{O}_2$     С) сода    D)  $\text{Na}_2\text{O}_2$     Е)  $\text{K}_2\text{O}$
4. Какие степени окисления проявляет сера с кислородом?  
 А) +4,+5    В) +4,+6    С) +2,+4    D) +4,-2    Е) +2,+6
5. Какое из следующих веществ взаимодействует с тиосульфатом натрия?  
 1)  $\text{HCl}$     2)  $\text{NaCl}$     3)  $\text{NaI}$     4)  $\text{J}_2$     5)  $\text{H}_2\text{O}$     6)  $\text{KMnO}_4$   
 А) 1,3    В) 2,6    С) 1,4,6    D) 5    Е) 2,5
6. Сколько гр серного ангидрида надо растворить в 10 гр 96% растворе серной кислоты для получения 100% раствора?  
 А) 5.3    В) 3.6    С) 1.78    D) 0.78    Е) 0.12
7. Определите тип гибридизации и пространственную конфигурацию атома серы в  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .  
 1)  $sp$     2)  $sp^2$     3)  $sp^3$     4) линейный    5) угловой  
 б) равносторонний треугольник    7) треугольно пирамидальный  
 А) 1,4 и 2,5;    В) 1,5 и 3,7;    С) 2,5 и 2,6;    D) 2,4 и 3,7;    Е) 1,5 и 2,7

8. Закончить и определить коэффициенты правой стороны.  $\text{HNO}_3 + \text{S} =$

A) 1,6,2    B) 2,2,4    C) 1,3,2    D) 3,2,2    E) 3,4,1

9. Определите тип гибридизации следующих соединений.

1)  $\text{SO}_3$     2)  $\text{COF}_2$     3)  $\text{CF}_4$     4)  $\text{SO}_2$ ;

A)  $sp$ ;  $sp$ ;  $sp$ ;  $sp^2$     B)  $sp^2$ ;  $sp^3$ ;  $sp^2$ ;  $sp^3$     C)  $sp^3$ ;  $sp^3$ ;  $sp$ ;  $sp^2$

D)  $sp^3$ ;  $sp^2$ ;  $sp$ ;  $sp^3$ ;    E)  $sp^2$ ;  $sp^2$ ;  $sp^3$ ;  $sp^2$

10. Как меняются свойства кислот в следующем ряду?  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{PoO}_2$

A) увеличивается    B) уменьшается    C) неменяется

D) сначала увеличивается затем уменьшается    E) сначала уменьшается затем увеличивается

## ГЛАВА 5. ЭЛЕМЕНТЫ 17-Й ГРУППЫ. ГАЛОГЕНЫ И ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ



### 5.1.1. 17 группа периодической системы

Элементы, входящие в 17 группу периодической системы, делятся на две подгруппы: главную — подгруппу галогенов — и побочную — подгруппу марганца. В эту же группу помещают и водород, хотя его атом имеет на внешнем, валентном, уровне единственный электрон и его следовало бы поместить в 1 группу. Однако водород имеет очень мало общего как с элементами основной подгруппы — щелочными металлами, так и с элементами побочной подгруппы — медью, серебром и золотом. В то же время он, как и галогены, присоединяя в реакциях с активными металлами электрон, образует гидриды, имеющие некоторое сходство с галогенидами.

К подгруппе галогенов относятся фтор, хлор, бром, иод и астат. Первые четыре элемента встречаются в природе, последний получен искусственно и поэтому изучен значительно меньше остальных галогенов. Слово галоген означает «солеобразующий». Это название элементы подгруппы получили благодаря легкости, с которой они реагируют со многими металлами, образуя соли. Все галогены имеют структуру внешней электронной оболочки  $s^2p^5$ . Поэтому они легко принимают электрон, образуя устойчивую электронную оболочку ( $s^2p^6$ ).

	<b>Фтор</b>	<b>Хлор</b>	<b>Бром</b>	<b>Иод</b>	<b>Астат</b>
Атомная масса	18,998	35,453	79,904	126,904	209,98
Электронная формула	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Атомный радиус, нм	0,071	0,099	0,114	0,133	-
Радиус иона, нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
$t^\circ$ плавл., $^\circ\text{C}$	-219,6	-101,0	-7,3	113,6	227
$t^\circ$ кип., $^\circ\text{C}$	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317
Энергия ионизации	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2

Наименьший радиус атома в подгруппе — у фтора, у остальных он увеличивается в ряду  $F < Cl < Br < I < At$  и составляет соответственно 0,133; 0,181; 0,196; 0,220 и 0,270 нм. В таком же порядке уменьшается сродство атомов элементов к электрону. Галогены — очень активные элементы. Они могут отнимать, электроны не только у атомов, которые их легко отдают, но и у ионов и даже вытеснять другие галогены, менее активные, из их соединений. Например, фтор вытесняет хлор из хлоридов, хлор - бром из бромидов, а бром — иод из иодидов. Так как этот слой расположен ближе к

ядру, чем у атомов хлора, брома и иода, фтор сильнее всех галогенов притягивает электроны. Этим объясняется его исключительно высокая химическая активность. Фтор не имеет d-уровня, поэтому не может иметь более одного неспаренного электрона и проявлять другие валентные состояния, кроме единицы.

Из всех галогенов только фтор, находящийся в 17 группе, не имеет незаполненного d-уровня. По этой причине он не может иметь больше одного неспаренного электрона и проявляет валентность только - 1. В атомах других галогенов d-уровень не заполнен, что дает им возможность иметь различное количество неспаренных электронов и проявлять валентность - 1, +1, +3, +5 и +7, наблюдающуюся в кислородных соединениях хлора, брома и иода. Фтор – самый электроотрицательный элемент, способный проявлять только окислительные свойства, в то время как астат обладает амфотерными свойствами. В ряду галогенов агрегатное состояние меняется от газообразного до твердого, фтор – газ, астат – твердое вещество. Молекула галогенов состоит из двух атомов. Галогениды водорода хорошо растворяются в воде. Галогеноводороды в обычном состоянии газы, а в растворе кислоты. Галогены взаимодействуют с водородом активней, чем с кислородом.

### 5.1.2. Фтор

**Нахождение в природе.** Из солей фтора наиболее распространен в природе флюорит (плавиковый шпат)  $\text{CaF}_2$ . Фтор в виде фторида кальция входит также в состав апатита.  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  (или  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). В свободном состоянии фтор впервые получен французским химиком А. Муассаном в 1886 г.

Получают фтор электролизом  $\text{HF}$  или  $\text{KF}$  при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Электролизер и анод должны быть из никеля, катод изготавливают из угля. Выделившиеся водород и фтор разделяют диафрагмой.

Встречается изотоп  ${}^9_{19}\text{F}$ . Также существуют  ${}^9_{17}\text{F}$ ,  ${}^9_{18}\text{F}$ ,  ${}^9_{20}\text{F}$ .

**Свойства.** В обычных условиях фтор представляет собой бесцветный, обладающий резким запахом газ, который в толстых слоях окрашен в зеленовато-желтый цвет. При  $-181,1^\circ\text{C}$  фтор переходит в жидкое состояние, а при  $-219,6^\circ\text{C}$  затвердевает. Растворимость фтора не изучена, так как он разрушает почти все растворители.

Фтор реагирует с  $\text{SiO}_2$ , поэтому его нельзя держать в стеклянной посуде. Для перевозки фтора используют  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ . При этом на поверхности этих металлов образуется защитный слой из фторидов.

**Химические свойства.** Фтор химически очень активен, энергия диссоциации ( $159 \text{ кДж/моль}$ ). Фтор реагирует с водой, вытесняя кислород. При этом также образуются  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Фтор реагирует с неметаллами. Сера и фосфор реагируют с фтором при температуре  $-190^\circ$ . Фтор реагирует с кремнием при комнатной температуре. Фтор взаимодействует с щелочами, при этом образуется оксид фтора.

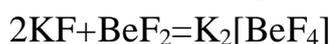
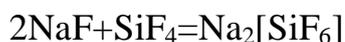
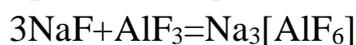
$\text{F}_2\text{O}$  – фторид кислорода, газ сильно действующий на слизистые оболочки. ( $t^\circ$  затвердевания  $-223,8^\circ\text{C}$ ,  $t^\circ$  разжижения  $-145^\circ\text{C}$ ).

При взаимодействии фтора с кислородом под действием электрического разряда образуется дифторид кислорода:

$O_2F_2$  – вещество красного цвета, устойчивое при низких температурах, при  $t^\circ -163^\circ C$  твердое, а при  $-57^\circ C$  становится жидким. Кислород и азот напрямую не взаимодействуют с фтором. При взаимодействии фтора с водородом ( $-250^\circ C$ ) образуется фтороводород:

Раскалённое золото, платина и другие металлы реагируют с фтором. Никель, свинец и медь в атмосфере фтора образуют слой фторида, защищающий металл от дальнейшего взаимодействия. Ксенон с фтором образует несколько соединений:  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$ . Ксенон с фтором образуют оксифториды:  $XeOF_2$ ,  $XeOF_4$ ,  $XeO_2F_2$ .

**Соединения  $F^{-1}$ .** Фториды состоят из элемента и иона фтора. Фториды получают при взаимодействии оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов с плавиковой кислотой. Фториды щелочных металлов (кроме  $LiF$ ) и  $AgF$ ,  $HgF_2$ ,  $SnF_2$  растворимы. Фториды легко образуют комплексы:



Комплексы металлов со фтором характеризуются высоким координационным числом:  $Na_3[AlF_6]$ ,  $Na_2[NbF_7]$ ,  $K_2[WF_8]$ ,  $K_2[ReF_9]$ .

Соединения  $MoF_6$  и  $WF_6$  имеют ковалентный характер в зависимости от степени окисления в виде  $MeF_4$  или  $MF_5$  образуют линейных полиэдров<sup>13</sup>. Фторид титана(V) в виде равного треугольника образует  $Ti_3F_{15}$ . При этом в каждом углу наблюдается образование октаэдра  $TiF_6$ . Такое строение наблюдается также в случае  $NbF_5$ , однако четыре  $NbF_6$  образуя плоскую квадрат в виде октаэдра и для комплекса приписывается формула  $Nb_4F_{20}$  (рис.5.1).

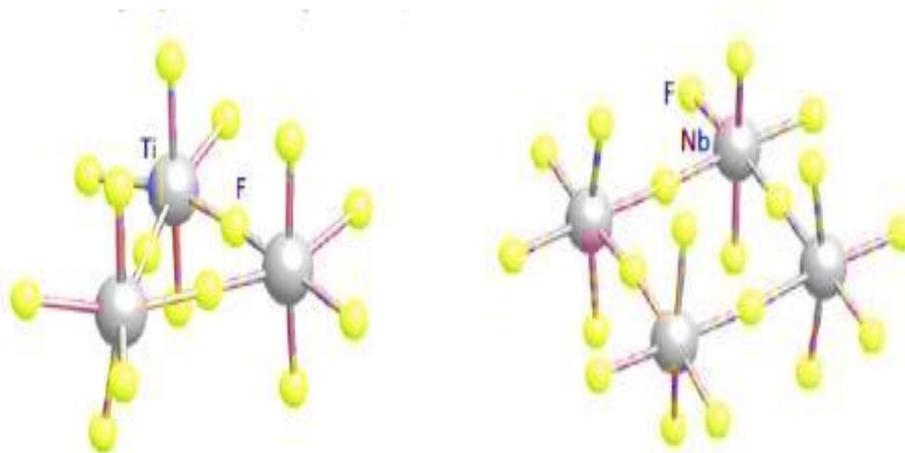
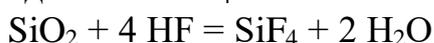


Рис.5.1. Соединения имеющую структуру равного треугольника  $Ti_3F_{15}$  и плоско-квадратная структура  $Nb_4F_{20}$ .

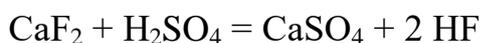
<sup>13</sup> Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 429.

**Плавиковая кислота.** Фтороводород — газ с резким запахом. При 19,9 °С он переходит в жидкое состояние, а при  $t=83,1^{\circ}\text{C}$  затвердевает. Жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях, Раствор фтороводорода 40% в воде называется фтороводородной или плавиковой кислотой. В отличие от других галогеноводородных кислот плавиковая кислота относится к слабым кислотам. Она хорошо реагирует со многими металлами, основными оксидами, основаниями и солями. В присутствии сильных кислот в ней растворяются многие редкие металлы, которые в других кислотах не растворяются (титан, цирконий, ниобий, тантал и др.). Хранится в специальных пластмассовых сосудах.

Плавиковая кислота в 1М растворе имеет степень диссоциации 7%. Фтороводород и плавиковая кислота реагируют с диоксидом кремния с образованием летучего соединения  $\text{SiF}_4$ :



Получают фтороводород действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат  $\text{CaF}_2$ :



Также фтороводород можно получить взаимодействием фтора с водородом: Плавиковая кислота ядовита. При попадании на кожу оставляет тяжёлые ожоги. Применяется при очистке стекла, получении фторидов.

### 5.1.3. Хлор и его соединения

Хлор был открыт шведским химиком К. В. Шееле в 1774 г. В 1810г. Х.Деви ввёл хлор в качестве нового элемента. С греческого хлор означает –*chloros*– жёлтый. Хлор - активный элемент, встречается в основном в виде соединений с Na, K, Mg.

**В природе.** Из-за высокой активности хлор в свободном состоянии в природе не встречается. Широко известны его природные соединения — хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, наиболее распространенными из которых являются каменная (поваренная) соль  $\text{NaCl}$ , сильвинит — смесь хлоридов калия и натрия — и карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Как примеси к названным минералам встречаются хлориды других металлов. Значительное количество хлоридов различных металлов содержится в морской воде.

**Получение.** В промышленности хлор получают электролизом растворов, или расплавов хлоридов щелочных металлов. При электролизе расплава на катоде выделяется щелочной металл, а на аноде — хлор.

электролиз



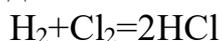
В лаборатории хлор получают действием концентрированной соляной кислоты на различные окислители, например диоксид марганца (при нагревании), перманганат калия или бертолетову соль:



В природе найдено 2 изотопа хлора:  $_{17}^{35}\text{Cl}$ (75,53%) и  $_{17}^{37}\text{Cl}$  (24,47%).

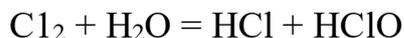
**Свойства.** При обычных условиях хлор — газ желто-зеленого цвета с резким запахом, ядовит. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха. В 1 объеме воды при 20 °С растворяется около 2 объемов хлора. Такой раствор называется хлорной водой. При атмосферном давлении хлор при -34°С переходит в жидкое состояние, а при -101 °С затвердевает. При комнатной температуре он переходит в жидкое состоянии только при давлении 600 кПа (6 атм). Хлор хорошо растворим во многих органических растворителях, особенно в тетрахлориде углерода, с которым не взаимодействует.

**Химические свойства.** В отсутствие влаги хлор довольно инертен, но в присутствии даже следов влаги активность его резко возрастает. Напрямую не взаимодействует с кислородом, азотом и инертными газами. Водород в атмосфере хлора под воздействием света реагирует, образуя хлорид водорода:



Хлор реагирует с неметаллами:  $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$                        $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$

При растворении хлора в воде образуется две кислоты: хлороводородная, (соляная), и хлорноватистая:



При хлорировании метана с углеродом водород постепенно заменяется хлором ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).

Хлор используется для получения соляной кислоты,  $\text{KClO}_3$ , органических соединений, красок, препаратов для обработки сельскохозяйственных растений. Хлор применяют для дезинфекции воды и отбеливания тканей. При взаимодействии хлора с холодными растворами щелочей образуются соответствующие соли этих кислот:



С горячими растворами щелочей хлор образует соответствующие соли соляной и хлорноватой кислот:



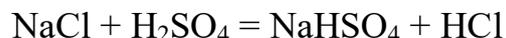
Образовавшийся хлорат калия называется бертолетовой солью.

При нагревании хлор легко взаимодействует со многими органическими веществами. В предельных и ароматических углеводородах он замещает водород, образуя хлорорганические соединения и хлороводород, а к непредельным присоединяется по месту двойной или тройной связи.

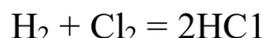
**Соляная кислота и её соли.** Хлороводород представляет собой бесцветный газ с резким, удушливым запахом. При атмосферном давлении и температуре -84,9°С он переходит в жидкое состояние, а при -114,2°С затвердевает. Хлороводород в 1,26 раза тяжелее воздуха. В 1 л воды при 0°С растворяется около 500 л хлороводорода.

Сухой хлороводород довольно инертный и не реагирует даже с активными металлами, а в присутствии следов влаги такая реакция протекает довольно энергично.

В промышленности хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на сухой хлорид натрия при высокой температуре:



а также сжиганием водорода в атмосфере хлора:



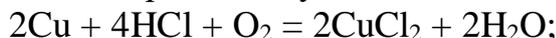
Первая из этих реакций протекает при слабом нагревании, а вторая — при более высокой температуре. Поэтому получать хлороводород в лаборатории лучше по первому уравнению и серной кислоты следует брать столько, сколько требуется для образования гидросульфата натрия.

Хлороводород образуется в значительных количествах как побочный продукт при хлорировании насыщенных и ароматических углеводородов.

Раствор хлороводорода в воде называется соляной кислотой. Это сильная кислота, она реагирует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями:



С пассивными металлами соляная кислота не взаимодействует. Реакция проходит в присутствии кислорода воздуха:



Кроме свойств, присущих сильным кислотам, эта кислота характеризуется также восстановительными свойствами: концентрированная соляная кислота реагирует с различными сильными окислителями с образованием свободного хлора.

Соли соляной кислоты называются хлоридами. Большинство из них хорошо растворяется в воде и полностью диссоциирует на ионы. К мало растворимым солям относят хлорид свинца  $\text{PbCl}_2$ , хлорид серебра  $\text{AgCl}$ , хлорид ртути (II)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель) и хлорид мели (I)  $\text{CuCl}$ .

Концентрированная соляная кислота взаимодействует с сильными окислителями:  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Хлороводород реагирует с кислородом в присутствии катализатора  $\text{CuCl}_2$  и при нагревании:  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

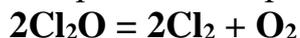
Хлориды неактивных металлов легко гидролизуются ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ).

#### 5.1.4. Кислородные соединения хлора

Кислород непосредственно хлором не взаимодействует, но он имеет следующих оксидов:



**Оксид хлора (I) -  $\text{Cl}_2\text{O}$** , газ желто-бурого цвета (темп. Пл.  $+3,8^\circ\text{C}$ , темп. затвердевания  $-116^\circ\text{C}$ ). При хранении взрывается, неустойчивое вещество.  $\text{Cl}_2\text{O}$  – полярная молекула. При нагревании и при ударе взрывается:



При растворении  $\text{Cl}_2\text{O}$  в воде образуется хлорноватистая кислота:



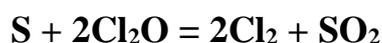
Хлорноватистая кислота очень слабая кислота ( $K=5 \cdot 10^{-8}$ ). Это неустойчивое вещество и разлагается с образованием атомарного кислорода:



Гипохлориты образуются при взаимодействии хлора с щелочами при комнатной температуре:



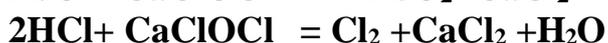
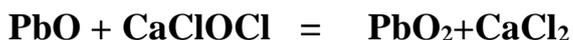
$\text{Cl}_2\text{O}$  сильный окислитель:



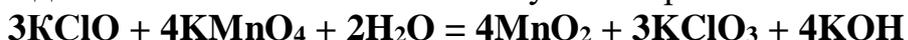
Вступает в реакцию диспропорционирования:



$\text{HClO}$  и ее соли сильные окислители, и они в щелочной среде легко окисляют  $\text{PbO}$  и  $\text{MnO}_2$ :



При взаимодействии с окислителями выступают в роли восстановителя:



При разложении гипохлориты переходят в хлораты:

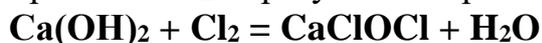


**1792** –г. в местечке **Жавель** около Парижа **Бертоле** взаимодействуя газообразного хлора с гидроксидом калия и карбонатом калия получил следующих веществ:  $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$

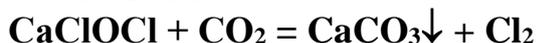


Полученные растворы называются жавелевой водой, которые, как и хлорная вода, обладают сильными окислительными свойствами, благодаря наличию иона  $\text{ClO}^-$  применяется для отбеливания тканей и бумаги.

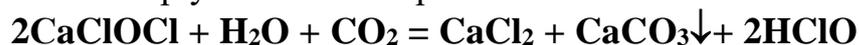
Если через  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  провести  $\text{Cl}_2$  образуется хлорная известь:



Механизм разложения  $\text{CaClOCl}$ :



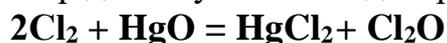
Образовавшийся хлор убивает бактерий.



Атомарный кислород образовавшийся при разложении  $\text{HClO}$  тоже уничтожает бактерий:



Для получения  $\text{Cl}_2\text{O}$  на хлор действуют с оксидом ртути (II):



**Диоксид хлора (IV) – ClO<sub>2</sub>.** Газ резким запахом желтого цвета, при хранении взрывается (темп. кип. 11 °С, темп. затвердевания -59 °С). ClO<sub>2</sub> – кислотный оксид. При растворении ClO<sub>2</sub> в воде образуется хлористая и хлорноватая кислота:



Взаимодействуя с щелочами ClO<sub>2</sub> переходит в смесь хлоритов и хлоратов:



Для получения ClO<sub>2</sub> к хлорату натрия взаимодействуют оксидом серы(IV) в присутствии серной кислоты:



ClO<sub>2</sub> применяется в качестве отбеливающего средства в процессе крашения тканей.

При разложении хлористой кислоты образуется ClO<sub>2</sub>:



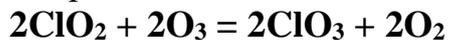
ClO<sub>2</sub> – как сильный окислитель легко окисляет фосфора ортофосфорной кислоты:



NaClO<sub>2</sub> – тоже отбеливатель и добавляется к моющим порошкам хлориты тяжелых металлов при ударе или при нагревании взрываются.

Для хлористой кислоты соответствует оксид Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Но такой оксид неустойчив. HClO<sub>2</sub> устойчив только в растворе. Кислота слабая (K=5·10<sup>-3</sup>).

**Триоксид хлора – ClO<sub>3</sub>.** Это жидкость красно-черного цвета (темп. кипения 203 °С, темп. Затвердевает при 3,5 °С). В состоянии пара триоксид хлора имеет формулу ClO<sub>3</sub>, в жидком состоянии имеет формулу Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Для получения триоксида хлора через ClO<sub>2</sub> в низких температурах проводят озон:



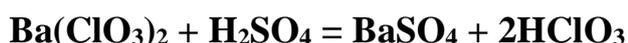
Растворяя триоксид хлора в воде получают хлористую и хлорную кислоту:



ClO<sub>3</sub> взрывается:  $4\text{ClO}_3 = 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{O}_2$

**Оксид хлора (V)** не получен. Хлорноватая кислота соответствующий этому оксиду тоже не получен. Однако кислота существует в виде 40% ного раствора. Степень диссоциации 1 н раствора хлорноватой кислоты составляет 79%. HClO<sub>3</sub> при концентрации более 50% сам собой взрывается.

Для получения хлорноватой кислоты хлорат бария взаимодействуют сильной кислотой:



Соли хлорноватой кислоты без цветные твердые вещества, устойчивы при комнатной температуре и хорошо растворяются в воде. Разложение хлоратов зависит от катализатора. Например, с участием катализатора MnO<sub>2</sub> KClO<sub>3</sub> разлагается с образованием кислорода:



Если нагреть бертолетовую соль без катализатора, то образуется хлорид калия и хлорат калия:  $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$

Хлораты могут быть получены при пропускании хлора через горячий раствор щелочей (60-70 °C):



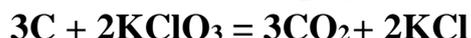
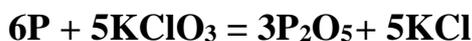
Из-за плохой растворимости  $\text{KClO}_3$  в низких температурах отделить хлорид калия от хлората калия не составляет труда.

$\text{KClO}_3$  образует безцветные кристаллы, темп. пл. 258 °C. Растворимость при 0 °C в 100 г воде растворяется 3,3 г  $\text{KClO}_3$ , а при 100°C растворяется в 100 г воде 56,2 г  $\text{KClO}_3$ .

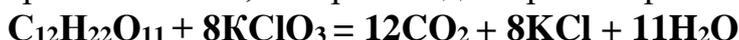
Хлорат калия применяется в производстве спичек, бенгалского огня и взрывчатых веществ.

Если к бертолетовой соли добавить серу и смешивать в фарфоровой ступке, то происходит легкий взрыв:  $3\text{S} + 2\text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{взрыв}} 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2$

Слабый взрыв происходит при добавлении к бертолетовой соли фосфора и угля:



Если смешать равные массы бертолетовой соли и сахара и потом добавить одну каплю конц. серной кислоты, то происходит яркое горение такой смеси:



На основе такой смеси изготавливают Бенгалского огня.

**Оксид хлора (VII)** -  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Чистый оксид хлора(VII) маслообразная жидкость бес цвета (темп. кип. 83°C). При нагревании (до 120°C) и даже при сильной вибрации сосуда где храниться вещество происходит взрыв. Растворяя  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  в воде получают хлорную кислоту:



Хлорная кислота при хранении само-собой взрывающийся бес цветная жидкость (темп. кип. -102 °C). Одна из самых сильных кислот ( $K=10^9$ ). Получают при взаимодействии перхлората калия ( $\text{KClO}_4$ ) и конц. серной кислоты:



Оксид хлора (VII) можно получить при взаимодействии оксида фосфора (V) хлорной кислоты:  $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{HClO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Cl}_2\text{O}_7$

Перхлораты применяется в ракетной технике и для изготовления взрывчатых веществ.

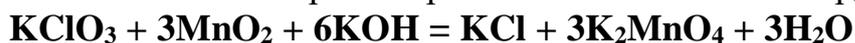
В ряду кислородосодержащих кислот хлора слева направо увеличивается сила кислот, устойчивость и степень окисления атома хлора. В этих соединениях центральный атом обладает  $sp^3$  гибридизацией:



Справа налево увеличиваются окислительные свойства кислот. Гипохлориты во всех средах обладают окислительными свойствами:



Окислительные свойства хлоратов проявляются сильнее в твердом виде:



**Применение.** Бертолетова соль применяется при изготовлении спичек, в пиротехнике, в разных сферах народного хозяйства.  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  используется в качестве дефолианта хлопчатника.

## ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

### МЕТОД «Выбирай соперника».

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет ответить, то студент с 1-й группы выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

#### Вопросы:

1. Элементы 17 группы. Распространение в природе соединений хлора
2. Биологическое значение хлора.
3. Получение хлора в лаборатории.
5. Химические свойства хлора.
6. Хлорная вода и ее свойства.
7. Применение хлора. Кислородные соединения хлора.
8. **Лабораторная работа №10. Элементы 17-й группы (галогены). Соединения фтора, хлора, и их свойства**

#### ОПЫТЫ

**Приборы и посуда:** штатив с лапкой, грушеобразные колбы, пробирки, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашечка и тигель, кристаллизатор, изогнутые стеклянные трубки с пробкой, горелка, стеклянная палочка, химический стакан, фильтровальная бумага, воронка, лакмусовая бумажка.

**Реактивы и материалы:** Цинк (гранулы), алюминиевые и магниевые стружки, оксид свинца (IV), оксид марганца (IV), кристаллический иод, кристаллический: хлорид, бромид и иодид калия, перманганат калия, дихромат калия, хлорид натрия, иодо-крахмальная бумага,

**Растворы:** конц. растворы:  $\text{HCl}$  ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ );  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ );  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ); 2 н растворы серной кислоты, соляной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия (0,2 н), 0,5 н растворы: хлорид и бромид натрия, тиосульфата натрия, хлорид, бромид и иодид калия, перманганат калия, дихромат калия, хлорид натрия, бромид натрия, сульфат марганца, сульфид натрия, хлорная вода, бромная вода и иодная вода, сероводородная вода, нитрат серебра (0,05н), крахмальный клейстер, свинец лакмус, индиго, вода, подкрашенную фиолетовыми чернилами, бензол, четырех хлористый углерод.

# ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ И ИХ СВОЙСТВА

(Опыты проводить в вытяжном шкафу)

## 1- опыт. Получение хлора

Взять три пробирки. Насыпать по 2-3 кристаллика в первую  $\text{KMnO}_4$ , во вторую оксид свинца (IV) или оксид марганца (IV), в третью  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В каждую пробирку прилить по 1-2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и обратить внимание на цвет выделяющегося газа и осторожно понюхать (хлор ядовитый газ). Если реакция протекает медленно можно пробирки осторожно нагревать.

Напоминание: после реакции пробирки с выделяющим хлором помыть раствором тиосульфата натрия. Написать уравнения реакции взаимодействия  $\text{HCl}$  с  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  а также реакция взаимодействия хлора с тиосульфатом натрия. Уравнять реакции методом полуреакции.

## 2- опыт. Хлорная вода и ее свойства.

а) Для получения хлора собрать прибор по рис. 5.2. В колбу Вьюрца насыпать кристаллов  $\text{KMnO}_4$ , в капельную воронку налить концентрированный раствор соляной кислоты. Слегка приоткрывая кран воронки, приливать по каплям кислоту в колбу.

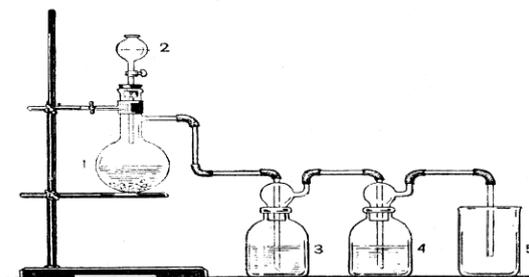


Рис. 5.2. Прибор для получения хлора.

1 – Колба Вьюрца; 2 – капельная воронка; 3 – склянка с водой (для промывания); 4- склянка с серной кислотой (для осушения); 5-сосуд для выделяющегося хлора.

Налить в пробирку воды и насытить ее хлором (пропускать 2-4 мин.) Вода насыщается хлором. Проверить среду полученной хлорной воды лакмусовой бумагой. Написать обратимую реакцию взаимодействия хлора с водой. Определить окислителя и восстановителя;

б) взять 3 пробирки. В первую пробирку налить водный раствор индиго, во вторую фуксин, в третью воду, подкрашенную фиолетовыми чернилами. И в каждую пробирку приливать по 4-5 капель хлорной воды и взболтать. Наблюдать обесцвечивания растворов и объяснить;

с) взять 3 пробирки и в каждую наливать по 4-5 капель сероводородной воды. Приливать в каждую до появления мути в первую хлорной, во вторую бромной, в третью иодной воды. Наблюдая за изменениями написать уравнения реакций и определить окислителей и восстановителей.

### **3-опыт. Получение хлороводорода и ее растворимость в воде**

Для получения хлороводорода собрать прибор по рис. 5.2. В место колбы (2) взять сухую пробирку. Конец трубки должен достигать дна пробирки. В пробирку (1) всыпать 2 г поваренной соли. Приливать  $\frac{1}{4}$  части пробирки концентрированной серной кислоты. Пробирку (1) прикрывать пробкой со стеклянной трубкой, а пробирку (2) прикрывать с ватой. Слегка подогреть пробирку (1). Когда над ватой, которой закрыто пробирка, появится густой туман нагревание прекратить, а конец газоотводной трубки опустить в колбу с водой. Вынув вату, тотчас закрыть отверстие сосуда с пробкой.

Перевернув пробирку отверстием вниз, погрузить ее в кристаллизатор с водой и убрать пробку. Наблюдать заполнение пробирки водой. Объяснить наблюдаемые явления. Вынуть пробирку из кристаллизатора, предварительно прикрывая пальцем, отверстие пробирки под водой. Полученный раствор испытать синей лакмусовой бумагой. Написать уравнение реакции.

#### **1-опыт. Сравнение восстановительных свойств галогено водородов**

В три сухие пробирки положить по 1 г измельченных кристаллов: в первую KCl, во вторую KBr, в третью KI. Прилить в каждую пробирку 4-5 капель концентрированной серной кислоты. Наблюдать во второй и в третьей пробирках изменение цвета из-за выделения брома и иода. При взаимодействии солей с конц. серной кислотой выделяются вначале галогено водороды- HCl, HBr и HI, затем, из них и HI частично окисляются с избытком кислоты до свободного брома и иода. Окисление HI серной кислотой идет быстрее, и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> восстанавливается до H<sub>2</sub>S. Написать уравнения реакций.

#### **2-опыт. Реакции на галогенид ионы**

Взять три пробирки и наливать по 0,5мл растворов: в первую KCl, во вторую KBr, в третью KI. В каждую пробирку приливать по 1-2 капли раствор нитрата серебра. Определить цвет образующихся осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

#### **3-опыт. Получения гипохлоритов и их окислительные свойства**

а) В  $\frac{1}{4}$  часть пробирки наливать свежеприготовленный раствор хлорной воды. И приливать по каплям 0,2 н раствор NaOH. Взболтать пробирку. Наблюдать исчезновение запаха хлора. Оставить полученный раствор для следующих опытов. Написать уравнение реакции образование гипохлорита натрия.

б) В пробирку наливать 3-4 капли раствор сульфата марганца, и приливать до образования осадка раствор, полученный в предыдущем (а) опыте. Наблюдайте выделение газа. Определите по запаху выделение хлора. Написать уравнение реакции и уравнивать методом полуреакции.

с) В пробирку наливать 3-4 капли раствор ацетата свинца, и приливать до образования осадка раствор, полученный в предыдущем (а) опыте. Наблюдайте выделение газа. Определите по запаху выделение хлора. Определить окислителей и восстановителей, и написать уравнение реакции.

### Вопросы и задание

1. На основе строения атомов фтора и хлора укажите какие валентности они могут проявлять в своих соединениях.
2. Напишите уравнения реакций получения галогенов в лаборатории и в промышленности.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой, с холодным и горячим растворами щелочи.
4. Покажите на примерах способы получения галогеноводородов. Объясните невозможность получения HI обычными способами получения кислот.
5. Какой объем 2н соляной кислоты нужно взять, чтобы выделяющийся хлор с взаимодействия ее с оксидом марганца (IV) мог вытеснить из раствора KI 25,4 г иод? (200 мл)
6. Как меняются в следующем ряду устойчивость, окислительные и кислотные свойства кислот:  $\text{HOCl} \rightarrow \text{HOCl}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ .
7. Определите сколько граммов бертолетовой соли можно получить из 168 г гидроксида калия? (61,2 г).
8. Как можно получить хлорной известь из карбоната кальция, хлорида натрия и воды? Напишите уравнения реакций. Еще, какие дополнительные вещества образуются?
9. Закончить и уравнять следующие уравнения реакций:  
a)  $\text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$       b)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$       v)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$   
g)  $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$       d)  $\text{NaCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$       e)  $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$   
j)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$       z)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$       h)  $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$   
k)  $\text{BrCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$       l)  $\text{I}_2 + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$       m)  $\text{KBr} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
10. В каких целях применяются следующие вещества в медицине: HCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Br, KBr, NaBr, I<sub>2</sub>, KI.
11. Напишите уравнения реакций получения оксиды галогенов.
12. Как можно получить HIO<sub>3</sub> из взаимодействия свободного иода, оксида марганца (IV) и воды? Напишите уравнения реакций.
13. Напишите уравнения реакций, следующих превращений:  
 $\text{KCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{ClO}_2$ .
14. Напишите структурных формул кислородосодержащих кислот хлора.
15. Определите объем газа хлороводород (н.у.) нужного для нейтрализации 250 мл 2 н раствора гидроксида натрия. (11,2л)
16. Сколько мл 6,0 М раствора соляной кислоты нужно взять для приготовления 25 мл 2,5 М раствор. (10,4 мл).
17. Напишите уравнения реакций взаимодействия Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> с тиосульфатом натрия.
18. Обоснуйте идет или не идет данная реакция:  $\text{AgCl} + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KCl}$
19. Объясните молекулярное строение F<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>. Какая молекула устойчив?
20. Если, при температуре 300<sup>0</sup>С находящийся в равновесии  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  термическая степень диссоциация HI равно 20%, и равновесная концентрация равно 0,96 моль/л, определите равновесные концентрации H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>. (0,12 моль/л).

## Лабораторная работа №11. Соединения брома и йода. Элементы бионеорганической химии.

### 5.2.1. Бром

**Бром (Bromum)** был открыт в 1826 г. французским химиком А. Ж. Балларом. Некоторые минералы калия содержат бром. Аргирит—AgBr, эмболит—Ag(Cl Br)

В свободном состоянии бром в природе не встречается. Он не образует также самостоятельных минералов, а его соединения (в большинстве случаев со щелочными металлами) являются примесями хлорсодержащих минералов, таких, как каменная соль, сильвинит и карналит. Соединения брома встречаются также в водах некоторых озер и буровых скважин (0,01%).

**Получение:** Из-за того, что хлор активнее чем бром, его получают вытеснением хлором из бромидов:  $2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$

Можно получить электролизом бромидов. В лаборатории получают нагреванием бромидов с серной кислотой и оксидом марганца (IV):

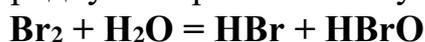


**Свойства.** Бром — легколетучая красно-бурая жидкость с неприятным, удушливым запахом. Кипит при  $58,8^{\circ}C$  и затвердевает при  $-7,3^{\circ}C$ . При попадании на кожу образует трудно заживляемые язвы. В 1 л воды при  $20^{\circ}C$  растворяется 35 г брома (бромная вода). В органических растворителях бром растворяется значительно лучше.

**Химические свойства.** По химическим свойствам бром напоминает хлор, но менее активен. При взаимодействии с металлами образуются бромиды этих металлов:  $Ca + Br_2 = CaBr_2$

При взаимодействии с водородом образуется бромоводород, реакция обратимая:  $H_2 + Br_2 \leftrightarrow 2HBr$

Все реакции брома протекают менее энергично, чем хлора. Менее энергично реагирует бром и с водой. При растворении в воде реагирует только часть брома, образуя бромоводородную и бромноватистую кислоты:



При растворении брома в растворе щелочи на холоду образуются соли этих кислот:  $Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$

При кипячении брома с щелочью образуются броматы:



При взаимодействии брома с концентрированной азотной кислотой образуется бромноватая кислота и оксид азота (II):



**Бромоводородная кислота и её соли.** Бромоводород — это бесцветный газ с резким запахом, с температурой кипения  $-66,38^{\circ}C$ , и температурой плавления  $-86,8^{\circ}C$ . Хорошо растворяется в воде. В 1 л воды при  $0^{\circ}C$  растворяется около 500 л бромоводорода.

Химические свойства бромоводорода и его водного раствора — бромоводородной кислоты — аналогичны свойствам хлороводорода и соляной кислоты с той лишь разницей, что бромоводородная кислота

является более сильной кислотой, а бромоводород — более сильным восстановителем.

Бромоводород получают взаимодействием трибромиды фосфора с водой:  
$$\text{PBr}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HBr}$$

Бромоводородная кислота используется для получения бромидов различных металлов, особенно бромида серебра, который используется в производстве светочувствительных кинофотоматериалов:



Большинство солей бромоводородной кислоты (бромиды) хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми солями являются бромид серебра  $\text{AgBr}$ , бромид ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , бромид меди (I)  $\text{CuBr}$  и бромид свинца  $\text{PbBr}_2$ .

Бромиды щелочных металлов обладают природой ионной связи.

При взаимодействии бромоводорода с кислородом воздуха образуется свободный бром и вода:  
$$4\text{HBr} + \text{O}_2 = 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Бромоводород обладает более сильными восстановительными свойствами.

При взаимодействии с конц. серной кислотой выделяется газ  $\text{SO}_2$ :



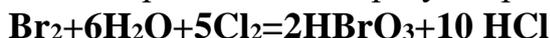
### Кислородные соединения брома

Известны несколько оксидов брома:  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{BrO}_3$ . Оксиды  $\text{Br}_2\text{O}_3$  и  $\text{Br}_2\text{O}_7$  не были получены.  $\text{HBrO}$  получают подобно  $\text{HClO}$ .

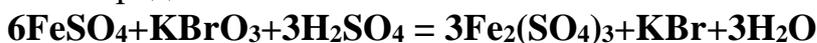
Оксид брома (I)  $\text{Br}_2\text{O}$  — жидкость красно-коричневого цвета (тем. плав. -  $17^\circ\text{C}$ ).

Неустойчивое соединение. Разлагается при  $40^\circ\text{C}$ . При взаимодействии с водой образуется  $\text{HBrO}$ . Гипобромиты и броматы получают при взаимодействии брома со щелочами. Гипобромиты разлагаются на бромиды и броматы:  
$$3\text{KBrO} = 2\text{KBr} + \text{KBrO}_3$$

Бром при взаимодействии с хлорной водой образует бромную кислоту:



$\text{HBrO}_3$  более устойчив в растворе и можно получить до 50 % раствора. Броматы в кислой среде сильные окислители:



Если при кислой среде на броматов взаимодействовать с бромидами образуется свободный бром. Эта реакция применяется в аналитической химии для определения количества восстановителей (метод бромометрия):



При окислении броматов в щелочной среде фтором образуются перброматы:



Бромная кислота в свободном виде не получена, она может существовать только в растворе.

### 5.2.2. Йод

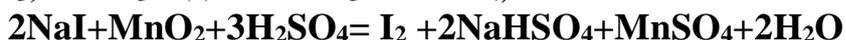
Йод был открыт французским химиком-стекловаром Б. Куртуа в 1811 г. В качестве нового элемента был введен в 1815 г. Гей-Люссаком.

**Распространение в природе.** Соединения иода самостоятельных залежей не образуют, а встречаются в виде примесей к минералам хлора. Соли иода содержится в водах буровых скважин. Заметные количества иода входят в состав некоторых морских водорослей, зола которых может быть использована как сырье для получения этого элемента.

**Получение.** В промышленности иод получают действием хлора на иодиды:



В лаборатории иод можно получить аналогично получению хлора или брома действием иодоводородной кислоты на различные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  и даже  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuSO}_4$ ):



**Физические свойства.** Иод представляет собой твердое темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. При медленном нагревании он легко возгоняется, образуя фиолетовые пары. При быстром нагревании иод, при  $114^\circ\text{C}$  плавится, а при  $183^\circ\text{C}$  кипит. Он хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость увеличивается в присутствии в растворе  $\text{KI}$ , тогда получатся комплексные соединения:



Координационное число иода может достигать до 9.

Растворимость его в воде очень незначительна (при  $20^\circ\text{C}$  в 1 л воды растворяется 290 мг иода).

**Полигалогениды.** Первым представителем полигалогенидов в анионной пластине является линейно сконструированный трийодид калия ( $[\text{I}_3]^-$ ) (5.3). Остальные полигалогениды имеют различные галогенидные комплексы в разных структурах в соответствии с разными молекулами ионов  $\text{I}_2$  и  $\text{I}^-$  (рис. 5.4).

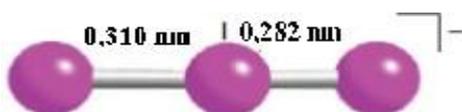


Рис. 5.3. Линейная структура три йодида калия

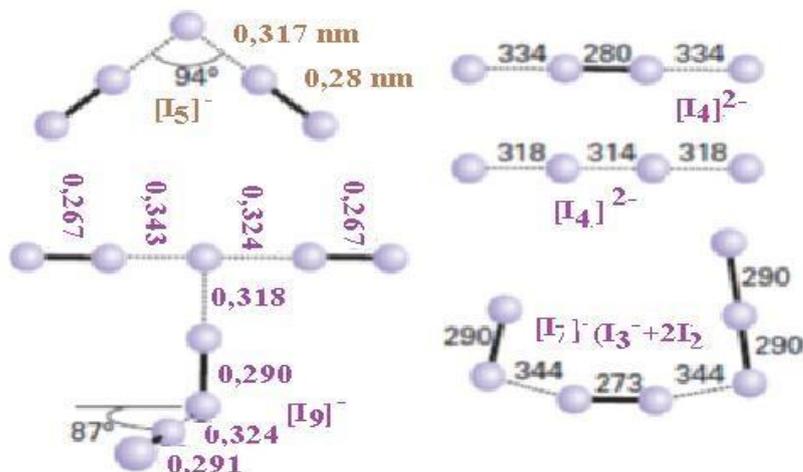


Рис. 5.4. Строение полигалогенидов

**Химические свойства.** Среди галогенов менее активен иод. С металлами легко взаимодействует:  $2 \text{Na} + \text{I}_2 = 2 \text{NaI}$   $\text{Ca} + \text{I}_2 = \text{CaI}_2$

При нагревании иод взаимодействует с фосфором:  $2 P + 3 I_2 = 2 PI_3$

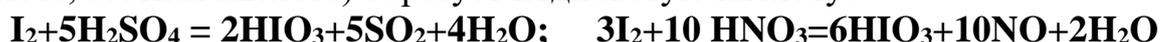
В присутствии воды, играющей роль катализатора, иод интенсивно, почти со взрывом, реагирует с алюминием:  $2 Al + 3 I_2 = 2 AlI_3$  (иодид алюминия)

С водой иод почти не реагирует:  $I_2 + H_2O = HI + HIO$

а со щелочью реагирует аналогично хлору и бромю:



Иод обладает окислительными свойствами, которые проявляет в присутствии сильных восстановителей. В присутствии сильных окислителей (серная кислота, азотная кислота) образует йодноватую кислоту:

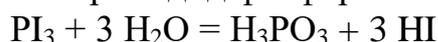


**Применение.** Иод применяют в лабораторной практике и медицине. Он входит в состав многих фармацевтических препаратов, а в качестве 5 % ного водно-спиртового раствора используется для обработки ран. Недостаток иода в организме приводит к серьезным заболеваниям (зоб).

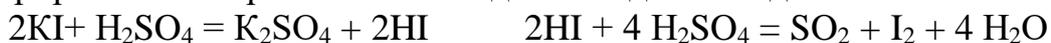
**Иодоводородная кислота и их соли.** Иодоводород — это бесцветный, с резким запахом газ, который при  $-35,4^{\circ}C$  превращается в жидкость, а при  $-50,8^{\circ}C$  затвердевает. В 1 л воды растворяется около 500 л иодоводорода, образуя иодоводородную кислоту. Среди бескислородных кислот это наиболее сильная кислота. Она значительно сильнее соляной и даже бромоводородной кислот. Иодоводородная кислота — очень сильный восстановитель, поэтому окисляется даже кислородом воздуха, вследствие чего раствор ее окрашивается в бурый цвет.

На свету окисление проходит более энергично, чем в темноте, поэтому растворы иодоводородной кислоты хранят в темной стеклянной посуде.

Большинство солей иодоводородной кислоты **йодиды** хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми солями иодоводородной кислоты являются йодид серебра  $AgI$ , йодид ртути (I)  $Hg_2I_2$ , йодид меди (I)  $CuI$  и йодид свинца  $PbI_2$ . Реакция йода с водородом обратима. Иодоводород получают действием воды на трийодид фосфора:



Получить иодоводород действием серной кислоты на йодиды щелочных металлов невозможно, так как почти весь йодид ион окисляется концентрированной серной кислотой до свободного йода:



Иодоводородная кислота применяется только в лабораторной практике.

**Кислородные соединения иода** аналогичны кислородным соединениям брома. Известны 3 оксида  $I_2O$ ,  $IO_2$  и  $I_2O_5$ . Кислородные кислоты иода: иодноватистая — **HIO**, иодноватая — **HIO<sub>3</sub>**, иодная — **HIO<sub>4</sub>**. Эти кислоты могут содержать в своём составе воду. Например, мезапериодат кислота — **H<sub>3</sub>IO<sub>5</sub>** (**HIO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O**), ортопериодат — **H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>** (**HIO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**). Иодноватистая кислота очень активна. Она более слабее, чем гипохлористой и гипобромистой кислот. Её соли можно получить взаимодействием иода с щелочами при пониженной температуре:



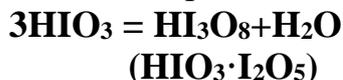
На холоде **KIO** разлагается:



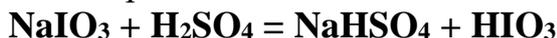
**HIO** получают взаимодействием оксида ртути с иодом:



Иодноватая кислота **HIO<sub>3</sub>** более устойчива чем хлорноватой и бромноватой кислот. Иодноватая кислота может образовывать молекулярные комплексы:



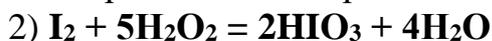
Оксид иода (V) – белый порошок. Окислитель. **HIO<sub>3</sub>** получают взаимодействием её солей с серной кислотой:



Получают взаимодействием иода с хлором:



и взаимодействием иода с пероксидом водорода:



**KIO<sub>3</sub>** – устойчивая соль.



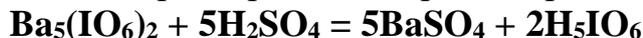
Иодная кислота – **HIO<sub>4</sub>**. Ангидрид этой кислоты **I<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** не получен.

**HIO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>)** – периодная кислота.

Эта кислота может полностью замещать атомы водорода на металлы.

Известна соль типа **Ag<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>**. **H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>** гигроскопична.

Получают взаимодействием ортопериодата бария с серной кислотой:



Ортоиодаты получают взаимодействием хлора с иодатами:



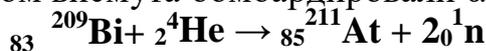
Ортоиодаты можно получают электролизом **KI** в щелочной среде.

Периодаты могут присоединять воду образуя кислоты **HIO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (H<sub>9</sub>IO<sub>8</sub>)**.

Также известен комплекс **HIO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (H<sub>5</sub>IO<sub>4</sub>)**.

### Астат

Астат в природе не встречается. Астат был получен искусственно в 1940 году. При получении атом висмута бомбардировали  $\alpha$ -частицами:

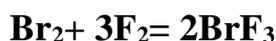


Период полураспада для  ${}_{85}^{211}\text{At}$  равен 7,2 часов. С греч. «астат» - означает неустойчивый. У астата преобладают металлические свойства. При электролизе астат выделяется на катоде. Он по своим свойствам схож с галогенами. Астат тоже хорошо растворяется в бензоле. Астатид серебра **AgAt** не растворим в воде. При взаимодействии **H<sub>2</sub>S** с сильноокислым соединением астата осаждается в виде **At<sub>2</sub>S**. Астат проявляет степени окисления -1, +1 и +5. Соединения со степенью окисления +7 не известна.

### 5.2.3. Соединения галогенов между собой

Реакционная способность галогенов снижается в ряду  $F—Cl—Br—I$ . Поэтому предыдущий элемент вытесняет последующий из кислот типа  $HG$  ( $G$  - галоген) и их солей. В этом случае активность убывает в ряду:  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ . Фтор при реакции с хлором образует трифторид хлора ( $ClF_3$ ) – жидкость (темп. пл.  $-83^\circ C$ , температура кипения  $+12^\circ C$ ). Он получается при взаимодействии фтора с хлором при  $250^\circ C$ :  $Cl_2 + 3F_2 = 2ClF_3$

Если в процессе участвует много хлора, то образуется  $ClF$  монофторид хлора (газообразное вещество, температура плавления  $-154^\circ C$ , температура кипения  $-100,8^\circ C$ ). При взаимодействии фтора с бромом образуется трифторид брома:



трифторид брома – красная жидкость (темп. пл.  $9^\circ C$ , темп. кипения  $126^\circ C$ ).

Эти соединения фторидов при взаимодействии с водой и органическими соединениями могут взорваться. Фториды брома и иода (V) -  $BrF_5$  и  $IF_5$  бесцветные кристаллы.  $IF_5$  (темп. пл.  $9,6^\circ C$ ). Последнее время были получены соединения брома и йода со фтором со степенью окисления +7.  $IF_7$ ,  $IO_3F$ ,  $BrF_7$  – высокорекреационно-способные соединения.

### 5.2.4. Значение галогенов в медицине

Галогены активно участвуют в обмене веществ в организме человека, животных и растений. В медицинской практике используются в качестве медикаментов и дезинфицирующих средств.

По содержанию в организме человека хлор относится к макроэлементам, а остальные — к микроэлементам (менее  $10^{-5}\%$ ). В организме все галогены находятся в устойчивой форме — в виде галогенидионов или связаны ковалентно с атомами углерода. Фторид-ионы концентрируются в костной ткани, зубах (преимущественно в зубной эмали), ногтях, коже. Хлорид-ионы, подобно  $F^-$ , участвуют в активировании некоторых ферментов. Ионы  $Cl^-$  поддерживают осмотическое равновесие внутри клетки. Сведения о накоплении бромид-ионов в гипофизе противоречивы. Бромид-ионы обнаружены в желудочном соке, слизистой желудка, плазме крови, щитовидной железе, почках, печени, селезенке. Около половины йода, содержащегося в организме ( $20—30$  мг), находится в щитовидной железе, где образуются йодсодержащие гормоны тироксин и трийод-тиронин.

Галогены в молекулярной форме как сильные окислители используются в медицине в качестве дезинфицирующих и антисептических средств. Существует большое число соединений галогенов с другими элементами, из которых для медицины представляют интерес бинарные соединения галогенов с другими элементами, например, с водородом —  $HCl$  или металлом —  $KBr$ ,  $NaCl$ , а также соединения галогенов с кислородом, Например, хлорная известь  $CaOCl_2$ .

В качестве заменяющих иод антисептических средств в хирургической практике применяют иодоформ (трийодметан  $\text{CHI}_3$ ), иодиол (смесь йода, калия иодида и поливинилового спирта  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ ) иодопирон (смесь йода, калия иодида и поливинилпирролидона).

### **ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ: МЕТОД «ДОМИНО».**

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одной написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Cl	Сколько % распространен в природе 19 изотоп фтора.
100%	Распространение в природе соединений хлора
NaCl – галит, KCl – сильвин KCl · NaCl – сильвинит KCl · MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – карналит KCl · MgSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O - каинит	Физические свойства брома
В обычных условиях красновато бурый жидкость. Обладает острым и ядовитым запахом.	Какой элемент был открыт Куртуа во время анализа золы морских растений.
Йод	В природе не встречается. В 1940 году был получен искусственным образом.
At	Нехватка в организме какого элемента приводит к эндокринным заболеваниям.
J <sub>2</sub>	Какие элементы относятся к галогенам.
F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , At	Вещество красноватого цвета, устойчив при низких температурах (-163°C)
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Какие соединения подвергаются электролизу, для получения фтора
Смесь HF и KF или KHF <sub>2</sub>	Какие вещества образуются при хлорировании метана.

$\text{CCl}_4$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CH}_3\text{Cl}$	Очень слабая ( $K=5 \cdot 10^{-8}$ ) и неустойчивая кислота. При разложении выделяется атомарный кислород.
$\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$	Бесцветный газ с острым запахом. Очень хорошо растворяется в воде (в 1 литре растворяется 600 л газ)
$\text{HCl}$	Получение иодидов из состава морских вод.
$2\text{NaI} + \text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 2\text{NaHSO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Хорошо растворимые в воде кристаллические вещества.
$\text{NaI}$ , $\text{KI}$ , $\text{NH}_4\text{I}$	Газ бесцветный, при влажном воздухе, хорошо растворяется в воде (в 1 литре 400 л газ)
$\text{HI}$	Степень окисления астата.
-1, +1, и +5 соединении +7 до сих пор не получены.	В 1772 году получен Шееле. В 1810 году Деви объявил, как новый элемент.

## ОПЫТЫ

**Приборы и посуда:** штатив с лапкой, грушеобразные колбы, пробирки, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашечка и тигель, кристаллизатор, изогнутые стеклянные трубки с пробкой, горелка, стеклянная палочка, химический стакан, фильтровальная бумага, воронка, лакмусовая бумажка.

**Реактивы и материалы:** Цинк (гранулы), алюминиевые и магниевые стружки, оксид свинца (IV), оксид марганца (IV), кристаллический иод, кристаллический: хлорид, бромид и иодид калия, перманганат калия, дихромат калия, хлорид натрия, иодо-крахмальная бумага,

**Растворы:** конц. растворы:  $\text{HCl}$  ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ );  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ );  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ); 2 н растворы серной кислоты, соляной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия (0,2 н), 0,5 н растворы: хлорид и бромид натрия, тиосульфата натрия, хлорид, бромид и иодид калия, перманганат калия, дихромат калия, хлорид натрия, бромид натрия, сульфат марганца сульфид натрия, хлорная вода, бромная вода и иодная вода, сероводородная вода, нитрат серебра (0,05 н), крахмальный клейстер, синий лакмус, индиго, воду, подкрашенную фиолетовыми чернилами, бензол, четырех хлористый углерод.

## ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ И ИХ СВОЙСТВА

(Опыты проводить в вытяжном шкафу)

### 1- опыт. Получение брома и иода.

а) Смешать несколько кристалликов  $KBr$  и порошка  $MnO_2$  и всыпать в пробирку. Прилить 2-3 капли концентрированный раствор серной кислоты и слабо подогреть. Отметить выделявшихся красно-бурых паров брома (осторожно). Выполняя напомнимания с первого опыта, написать уравнения реакций получения брома и взаимодействия брома с тиосульфатом натрия, уравнивать методом полуреакции.

б) Смешать несколько кристалликов  $KI$  и порошка  $MnO_2$  и всыпать в пробирку. Прилить 2-3 капли концентрированный раствор серной кислоты и слабо подогреть. Отметить выделявшихся фиолетовых паров иода (осторожно). Выполняя напомнимания с первого опыта, написать уравнения реакций получения брома и взаимодействия брома с тиосульфатом натрия, уравнивать методом полуреакции. Сравнивая взаимодействия  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и  $I_2$  с  $Na_2S_2O_3$ , сделайте выводы о окислительных свойствах галогенов:



д) Взять две пробирки и в первую налить 4-5 капель раствора  $KBr$ , во вторую столько же раствора  $KI$ , и в обе пробирки приливать по 3-4 капли бензола. В каждую пробирку приливать по каплям хлорной воды. Отметить цвет раствора и бензольного слоя. Цвет бензольного слоя первой пробирки окрашивается в красно-бурый цвет. А во второй пробирке окраска бензольного слоя станет бурым. Написать уравнения реакций. Выделение йода можно определить раствором крахмального клейстера. Для этого берем 3-4 капли крахмального клейстера и приливаем 1-2 капли испытуемого раствора. Наблюдать окрашивание раствора в синий цвет.

### 2-опыт. Свойства брома и иода

а) Взять 2 пробирки и в первую наливать 1мл бромной, во вторую столько же иодной воды. В каждую пробирку приливать по столько же бензола. Взболтать растворы. Сравнить растворимости брома и иода в воде и бензоле;

б) Налить в пробирку примерно 3 мл бромной воды и всыпать небольшими порциями при постоянном взбалтывании порошок магния. Наблюдать обесцвечивание раствора и растворения магния, написать уравнение реакции;

с) В сухую пробирку поместить 2-3 кристалликов иода и установить в штатив с наклоном. Дно пробирки слегка нагреть и наблюдать образования паров иода. Обратите внимание на мелкие кристаллики иода, образующих на верхней, холодной части пробирки (сублимация иода).

В пробирку приливать 1-2 мл дистиллированной воды и взболтать пробирку. Наблюдать растворимость иода в воде. Хорошо ли растворяется иод в воде? В раствор с не растворившимися кристаллами иода добавить 3-4 капли раствора  $KI$ . Записать наблюдения и уравнения реакции.

### 3-опыт. Получение соли гипобромита и бромноватой кислоты

В пробирку налить 3-4 капли бромной воды и приливать до исчезновения окраски 2 н раствор щелочи по каплям. Перемещать. Написать уравнение реакции. Поделить полученный раствор на 2 пробирки. В первую пробирку приливать раствор индиго, и взболтать. Наблюдать исчезновение синий окраски. Во вторую пробирку (проверяя лакмусовой бумагой) до образования слабо кислой среды приливать по каплям 2 н серной кислоты и взболтать. Окраска раствора становится желтым. Написать уравнение реакции, учитывая, что при взаимодействии гипобромита натрия с серной кислотой образуется бромноватая кислота. Определить окислителя и восстановителя. Написать уравнение реакции.

### 4-опыт. Соли иодноватой кислоты

В пробирку наливать 1 каплю раствор KI и осторожно по каплям добавить хлорную воду. Смесь взболтать. Написать уравнения реакций, учитывая, что сначала образуется свободный иод, и постепенно бурая окраска иода исчезает.

## 5.2.5. ЭЛЕМЕНТЫ 18 ГРУППЫ

Элементов этой группы называют инертными газами. К ним относятся гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Хотя элементы этой группы относятся к газам их молекулы содержат по одному атому. До настоящего времени соединения гелия, неона и аргона не получены. Кроме гелия атомы элементов этой группы на внешней оболочке содержат по 8 электронов. Из-за этого внешний электронный слой атомов инертных газов очень устойчивы. Инертные газы имеют высокие потенциалы ионизации. Атомный радиус и плотность в обычных условиях у инертных газов возрастают от гелия к радону (таблица 5.1).

Таблица 5.1.

Важнейшие параметры инертных газов

Основные параметры	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомная масса	4,002	20,98	39,94	83,80	131,30	[222]
Электронная ф-а	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
Атомный радиус	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Плотность газа, г/л	0,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,73
Потенциал ионизации, еВ E <sup>0</sup> →E <sup>+</sup>	24,59	21,57	15,76	14,00	12,13	10,78
Темп.превращения в жидкость °С	-268,9	-246,0	-185,9	-153,2	-108,1	-61,9
Темп.затвердения °С	-271,4	-248,6	-189,3	-157,4	-111,85	-71
Объемный процент в воздухе %	0,0005	0,0016	0,93	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-12</sup>

Среди инертных газов наименьшая температура превращения в жидкость и затвердевания наблюдается у гелия. В составе воздуха имеется 0,93 % аргона, а остальные инертные газы распространены значительно меньше.

### Гелий, неон и аргон

В 1868 году астрономы П. Жансон и Д. Локер изучая спектры солнца открыли гелий. Новая спектральная линия в солнечном спектре был принять как новый элемент. Впоследствии Рамзай обнаружил такой же спектр на земле и назвал элемент гелием (по-гречески –geluos – солнце).

Гелий по свойствам похоже на водород. Газообразный гелий имеет температуру плавления  $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура кипения  $-272\text{ }^{\circ}\text{C} - 2,5 \cdot 10^3\text{ kPa}$ ). В одном литре в воде растворим 10 мл гелия.

В обычных условиях инертный газ, однако при сильном возбуждении образует молекулярного иона гелия ( $\text{He}_2^+$ ).

Установлено наличие гелия в звездах, солнце и в кометах. На солнце и звездах происходит превращение водорода на гелий на основе термоядерной реакции:



Жидкий гелий используется в физике для создания слишком низких температур. Иногда гелий используется в процессе сварке для создания инертной атмосферы. Гелий также нашел применение как консервант в пищевой промышленности.

**Неон и аргон.** Для неона также характерно плавление при низких температурах ( $-248,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и имеет низкую температуру кипения ( $-245,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Неон имеет более высокую растворимость.

Неон также при возбуждении образует молекулярного иона неона ( $\text{Ne}_2^+$ ). Неон применяется при изготовлении фотоэлементов и светильников. В природе встречается следующие изотопы неона:  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$  и  $^{22}\text{Ne}$ .

В виде простого вещества аргон имеет более высокую температуру плавления ( $-189,3^{\circ}\text{C}$ ) и кипения ( $-185,9^{\circ}\text{C}$ ). Для аргона характерна адсорбирующая способность.

Аргон может образовать некоторые соединения внедрения. Например, вода, фенол, толуол может способны внедрять аргона. В качестве такого соединения можно привести пример  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  который разлагается уже при  $-42,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Аргона применяют в металлургических и химических процессах. Аргона применяют в электротехнике и ядерном энергетике, а также аргонная сварка используется для сваривания алюминия и его сплавов.

Для аргона характерны три стабильные изотопы:  $^{40}_{18}\text{Ar}$  (99,600%),  $^{38}_{18}\text{Ar}$  (0,063%) и  $^{36}_{18}\text{Ar}$  (0,037%).

**Получение.** Для получения инертных газов подвергают фракционной перегонке жидкий воздух. В зависимости от температуры кипения воздух делится на три части:

- гелий (-269 °С), неон (-246 °С) и азот (-194 °С);
- аргон (-186 °С), кислород (-183 °С);
- кислород, криптон (-153 °С) и ксенон (-108,1 °С).

Для разделения гелия и неона используют метод адсорбции и десорбции на активированном угле.

Для выделения аргона используют из второй фракции повторную ректификацию. Криптон и ксенон выделяется из третьей фракции.

#### Элементы группы криптона

Криптон газ без цвета и запаха. В одном литре воде растворяется 110 мл (0°С). Криптон подобно аргону образует соединения внедрения (клатраты) с водой, фенолом, толуолом и ацетоном.

К таким соединениям следует отнести:



При взаимодействии фтора и криптона на электрическом разряде образуется фторид криптона (II). Это вещество образует без цветный кристалл, который сублимируется при -30 °С. При растворении в воде  $\text{KrF}_2$  разлагается:



В свободном состоянии криптона используют для заполнения электрических ламп. Фторид криптона (II) применяется как фторирующий агент для получения фторопроизводных.

**Ксенон.** Поляризуемость молекулы ксенона 20 раз больше чем гелия. Ксенон, газ который плавится при -112°С. Растворимость и адсорбционная способность ксенона высокая. Фторид ксенона получают при взаимодействии ксенона и фтора.

Фторид ксенона (II) ( $\text{XeF}_2$ ) фторид ксенона (IV)  $\text{XeF}_4$  кристаллические вещества неустойчивые в обычных условиях. Пространственное строение производных ксенона приведены на рис. 5.5.

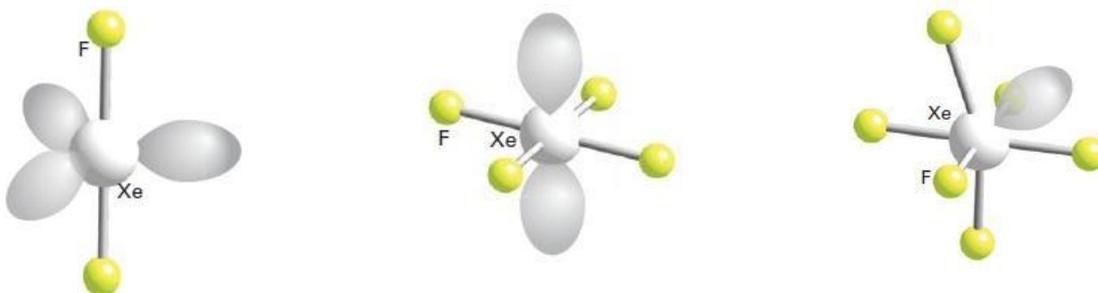


Рис. 5.5. Строение соединений ксенона:  $\text{XeF}_2$ ;  $\text{XeF}_4$  и  $\text{XeF}_5$ .

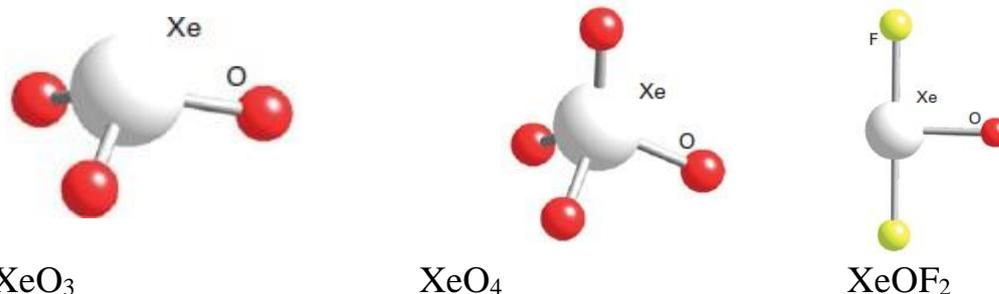
Оксид ксенона (VI)- ( $\text{XeO}_3$ ) – твердое, белое, легко взрывающееся вещество. Образуется при гидролизе  $\text{XeF}_6$ :



Оксид ксенона (VIII) -  $\text{XeO}_4$ , при обычных условиях газ (рис.5.6).  
Образуется при взаимодействии ксената бария с безводной серной кислотой:



Рис.5.6. Структуры  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$  и  $\text{XeOF}_2$



Устойчивые соли ксенона  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , но они не растворяются в воде.

**Кислородные соединения ксенона.** На основе соединений  $\text{XeO}_3$  были получены его кислота  $\text{H}_2\text{XeO}_4$  и, оксоанион  $\text{HXeO}_4^-$ . При диспропорционировании и окислении в воде этого соединения образуется перксенат ион.:



$\text{XeO}_4^{2-}$  анион имеет октаэдрическую структуру. Используя соединения  $\text{XeOF}_4$  было получено  $\text{XeO}_5\text{F}^-$  анион, обладающий пентагонально пирамидальным строением. (Рис 5.7).

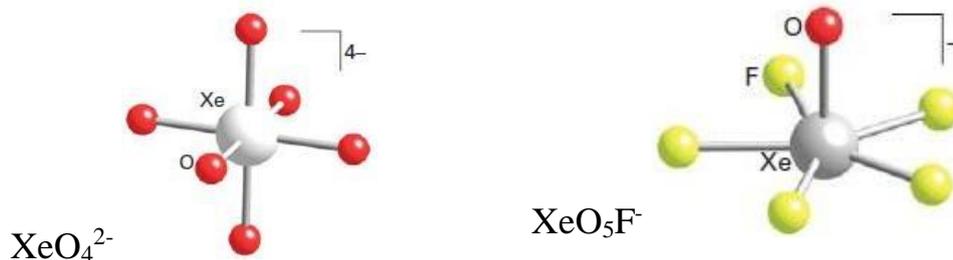
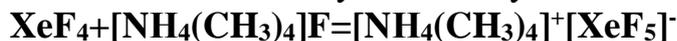


Рис.5.7. Пространственная структура анионов

**Реакции фторидов ксенона.** При взаимодействии  $\text{XeF}_4$  с фторидом тетраметил аммония было получено следующее соединение:



$[\text{XeF}_5]^-$  анион обладает плоской пентагональной структурой. При взаимодействии  $\text{XeF}_6$  с ионами  $\text{F}^-$  были получены анионы  $\text{XeF}_7^-$  и  $\text{XeF}_8^{2-}$ . На Рис.27.4. показаны эти анионы:

Оксиды ксенона применяются при получении взрывчатых веществ которые при взрыве не оставляют твердых остатков, в атомной технологии, а также широко применяются, как фторирующие и окисляющие агенты.

### Вопросы и задание

1. Написать электронную формулу фтора, хлора, брома и иода.
2. Почему фтор проявляет степень окисления только -1, а остальные галогены -1, +1, +2, +3, +5, +7?
3. Как меняется энергия связи в данном ряду  $F_2, Cl_2, Br_2, I_2$ ? Почему?
4. Какие свойства проявляют галогены в окислительно-восстановительных реакциях?
5. Галогены в каких степенях окисления могут быть:
  - а) Только окислителями; б) только восстановителями;
  - с) и окислителями и восстановителями. Приведите примеры.
6. Напишите уравнения реакций получения брома из соединений  $KBr$  и  $KBrO_3$ . Какая разница между этими реакциями?
7. Написать три способа получения хлороводорода. Какая из них не подходит для получения  $HBr$  и  $HJ$ ? Почему? Написать уравнения реакций.
8. Написать уравнения реакций получения галогенов.
9. С какими металлами взаимодействует соляная кислота? В чем разница взаимодействия с металлами концентрированной и разбавленной соляной кислоты?
10. Напишите уравнения гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде:  $Ca(ClO)_2$ ,  $Cu(ClO_4)_2$ . Указать среду раствора.
11. Закончить и уравнять следующие уравнения реакций:
  - а)  $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 +$
  - б)  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + KI \rightarrow I_2 +$
  - д)  $KClO_3 + KOH + MnO_2 \rightarrow KCl +$
  - е)  $KCl + HNO_3 \rightarrow NO +$
  - ф)  $KIO_3 + H_2SO_4 + KI \rightarrow I_2 +$
  - г)  $Ca(ClO)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaCl_2 +$
  - h)  $Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow$
  - л)  $ClO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
  - ж)  $CuI + H_2SO_4 \rightarrow$
12. Напишите уравнения реакций, следующих превращений:
  - а)  $KCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO_4 \rightarrow HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7$
  - б)  $I_2 \rightarrow K_5IO_6 \rightarrow KI \rightarrow I_2 \rightarrow HIO_3 \rightarrow I_2O_5 \rightarrow I_2$
13. Уравнять следующие уравнения реакций, и написать в молекулярном виде:
  - а)  $IO_3^- + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow I^- + SO_4^{2-} + H_2O$
  - б)  $Br^- + MnO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Br_2 + Mn^{2+} + H_2O$
  - с)  $ClO^- + MnO_2 + H_2O \rightarrow Cl^- + MnO_4^{2-} + OH^-$
14. Какой объем 6,8% раствора  $KClO_3$  ( $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$ ) нужно взять, для окисления 250 мл 21% раствора  $FeSO_4$  ( $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ) при участии серной кислоты.

15. При нагревании бертолетовой соли, образовалось кислород и перхлорат калия. Определите массу оставшегося вещества, если при разложении 147 г  $KClO_3$  выделился 13,44 л кислород (н.у.)

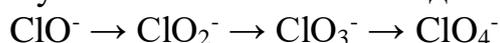
16. Почему иод плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в бензоле?

17. При добавлении хлорной воды в 6,83 г водный смесь состоящей из  $KNO_3$ ,  $KI$  и  $KCl$  выделился 2,54 г иод. При добавлении такой же смеси нитрат серебра выпадал 7,57 г осадок. Определить начальный состав смеси.

### Тесты

#### 1-задание

1. Как меняется устойчивость анионов в данном ряду?



А) увеличивается; В) не меняется; С) уменьшается;

Д) переходит по максимуму; Е) переходит по минимуму.

2. Как можно получить хлорную кислоту? 1)  $KClO_4$  2)  $KClO_3$  3)  $O_2$

4) конц.  $H_2SO_4$  5) разб.  $H_2SO_4$

А) 2+4 В) 1+4 С) 1+5 Д) 2+4 Е) 2+3+4

3. Какая растворимость солей хлорной кислоты?

А)  $KClO_4$  мало растворяется, остальные соли хорошо растворимые.

В) Все соли хорошо растворимые;

С) Только перхлорат натрия хорошо растворяется;

Д) Только перхлорат серебра хорошо растворяется;

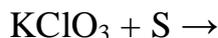
Е) Многие соли плохо растворяются

4. Какие вещества образуются при взаимодействии брома с горячим раствором гидроксида калия?

1)  $KBr$  2)  $KBrO_2$  3)  $KBrO_3$  4)  $KBrO_4$  5)  $H_2O$  6)  $KOH$

А) 1,2,3 В) 1,4,5 С) 1,3,5 Д) 1,5 Е) 1,4,5

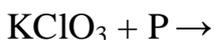
5. Покажите продукт взаимодействия серы с хлоратом калия:



А)  $SO_3 + KCl$ ; В)  $SO_2 + KCl$ ; С)  $K_2SO_3 + KCl$ ; Д)  $K_2SO_4 + KCl$ ;

Е)  $KCl + O_2 + SO_2$

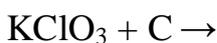
6. Покажите продукт взаимодействия фосфора с хлоратом калия:



1)  $P_2O_5$  2)  $P_2O_3$  3)  $KCl$  4)  $K_3PO_3$  5)  $KClO_4$  А) 2+3

В) 1+3 С) 3+5 Д) 4+3 Е) 3+6

7. Покажите продукт взаимодействия углерода с хлоратом калия:



1)  $CO$  2)  $KCl$  3)  $CO_2$  4)  $K_2CO_3$  5)  $K_4CO_4$  6)  $KClO_4$  7)  $H_2O$

А) 1+2 В) 3+2 С) 5+2 Д) 4+6 Е) 4+6+7

8. Какие вещества образуются при осторожном нагревании хлората калия без катализатора?

1)  $KClO_4$  2)  $KCl$  3)  $KClO$  4)  $KClO_2$  5)  $Cl_2$  6)  $K$  7)  $O_2$

А) 2+1 В) 4+2 С) 5+6+7 Д) 3+2 Е) 4+5+6

9. Какие вещества образуются при сильном нагревании хлората калия с катализатором?

А)  $KCl + KClO$ ; В)  $KCl + O_2$ ; С)  $KClO_4 + O_2$ ; D)  $KClO_2 + O_2$ ; E)  $Cl_2$

10. Как можно получить хлорноватую кислоту?

1)  $Ba(ClO_3)_2$  2)  $Ba(ClO_4)_2$  3)  $H_2SO_4$  4)  $O_2$  5)  $Cl_2$

А) 1+4+3 В) 1+3 С) 2+5 D) 2+5+3 E) 1+3+4

### 2-задание

1. Покажите формулу хлорной извести?

А)  $CaCl_2$ ; В)  $CaOClO_2$ ; С)  $Ca(ClO)_2$ ; D)  $Ca(ClO_2)_2$ ; E)  $Ca(ClO_4)_2$

2. Как можно получить из пероксида бария хлористую кислоту?

1)  $BaO_2$  2)  $ClO_2$  3)  $Ba(ClO_2)_2$  4)  $O_2$

5)  $H_2SO_4$

6)  $BaSO_4$

7)  $HClO_2$

8)  $H_2O$

А) 1+2=3; 3+5=7 В) 1+8=9; 3+8=7 С) 1+6=3; 3+4=7

D) 1+5=3; 3+6=7 E) 1+4=3; 2+5=7

3. Как можно получить хлорноватистую кислоту?

1)  $Cl_2$ ; 2)  $H_2O$ ; 3)  $KOH$ ; 4)  $KClO$ ; 5)  $KCl$ ; 6)  $O_2$

А) 1+2+6 В) 1+2 С) 3+4 D) 5+6 E) 1+2+3

4. Что образуется при взаимодействии оксида хлора (VII) с водой?

А)  $HClO_4$  В)  $HClO_3$  С)  $HClO_2$  D)  $HClO$  E)  $Cl_2O_5$

5. Укажите продукт реакции:  $HgO + Cl_2 \rightarrow$

А)  $Cl_2O_7$  В)  $Cl_2O_5$  С)  $Cl_2O_3$  D)  $ClO_2$  E)  $Cl_2O$

6. Укажите продукты реакции:  $ClO_2 + H_2O \rightarrow$

А)  $HCl + HClO_3$  В)  $HClO_2 + HClO_4$  С)  $HClO_2 + HClO_3$  D)  $HClO_3$  E)  $HClO_3$

7. Покажите реакцию получения оксида хлора (VII):

А)  $HClO_{3(конц)} + P_2O_5 \rightarrow$  В)  $HClO_{4(конц)} + P_2O_5 \rightarrow$  С)  $Cl_2 + O_2 \rightarrow$

D)  $P_2O_3 + HClO_{4(конц)} \rightarrow$  E)  $P + Cl_2 + O_2 \rightarrow$

8. Укажите продукты реакции:  $NaOH + F_2 \rightarrow$

1)  $NaOF$  2)  $HF$  3)  $H_2O$  4)  $NaF$

5)  $OF_2$  6)  $H_2O_2$  7)  $NaFO$

А) 4+3+5 В) 5+6+7 С) 1+4+3 D) 4+5+6 E) 2+6+7

9. Укажите цвета следующих соединений:  $AgF \rightarrow AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgI$

1) бесцветный раствор; 2) желтый; 3) светло желтый; 4) творожисто белый;

А) 1 2 3 4 В) 1 4 3 2 С) 2 3 4 1 D) 2 1 4 3 E) 3 4 2 1

10. Применение хлорида кальция в медицине:

1) Кровоостанавливающее средство;

2) Аллергических заболеваниях;

3) При отравлении солями марганца;

4) Не применяется в медицине;

5) Дезинфицирующее вещество.

А) 1 2 3

В) 2 3 4

С) 3 4 5

D) 1 4 5

E) 2 4 5

### 3-задание

1. Какие соединения брома применяются при нервных заболеваниях как успокоительный?

А)  $CaBr_2$ ;  $AlBr_3$ ; В)  $CuBr_2$ ;  $FeBr_3$ ; С)  $NH_4Br$ ;  $CaBr$ ;

Д)  $\text{BaBr}_2$ ;  $\text{CaBr}_2$ ;    Е)  $\text{NH}_4\text{Br}$ ;  $\text{NaBr}$ ;  $\text{KBr}$

2. При каких заболеваниях применяется иодит калия?

А) При заболеваниях глаза, при отравлении ртутью, при заболеваниях щитовидной железы.;

В) При нехватке калия; В) Как успокоительный; С) При лечении тромбов;  
Д) При воспалительных процессах.

3. Какое значение имеет в жизни человека хлорид натрия?

А) Чтобы поддерживать осмотическое давление организма в норме;

В) При нехватке натрия;

С) При нехватке хлора;

Д) Как пищевой продукт;

Е) Дезинфицирующее вещество.

4. Можно ли держать  $\text{HF}$  в стеклянном?

А) Да;

В) Нет. Кислота разъедает стекло;

С) Можно, если водный раствор;

Д) Можно, если спиртовой раствор;

Е) Можно, если смесь с азотной кислотой.

5. Покажите продукты реакций фтора с серой, с фосфором, с водой и с оксидом кремния (IV).

1)  $\text{SF}_6$     2)  $\text{SiF}_4$     3)  $\text{O}_2$     4)  $\text{HF}$     5)  $\text{PF}_3$     6)  $\text{PF}_5$     7)  $\text{SF}_2$

А) 1 5 2+3 2+3;    В) 1,6,3+4,2+3;    С) 7,5,2+3,2+3;

Д) 1,5,2+3,2+3;    Е) 1,6,7+3,4+3

6. Какая реакция не идет?

1)  $2\text{KF} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{F}_2$     2)  $2\text{NaF} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr} + \text{F}_2$     3)  $2\text{KCl} + \text{F}_2 = 2\text{KF} + \text{Cl}_2$

4)  $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$     5)  $2\text{KI} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{KBr} + \text{I}_2$     6)  $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$

А) 1,3

В) 2,3

С) 3,4

Д) 1,2

Е) 5,6

7. Укажите продукты реакции:



1)  $\text{MnSO}_4$ ;    2)  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ ;    3)  $\text{Br}_2$ ;    4)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;    5)  $\text{H}_2\text{O}$ ;    6)  $\text{O}_2$

А) 1,2,3,4

В) 2,3,5,6

С) 2,3,4,5

Д) 1,3,4,5

Е) 2,4,5,6

8. Укажите продукты реакции:



1)  $\text{MnSO}_4$ ;    2)  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ ;    3)  $\text{I}_2$ ;    4)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;    5)  $\text{H}_2\text{O}$ ;    6)  $\text{O}_2$

А) 1,3,4,5

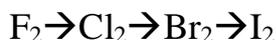
В) 1,2,3,4

С) 3,4,5,6

Д) 2,3,4,5

Е) 2,3,5,6

9. Как меняется растворимость галогенов в воде в данном ряду?



А) уменьшается; В) увеличивается; С) не меняется;

Д) сначала уменьшается, потом увеличивается;

Е) сначала увеличивается, потом уменьшается.

10. Реакция фтора с каким веществом отличает его от других галогенов?

А)  $\text{Na}$

В)  $\text{P}$

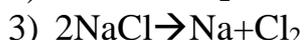
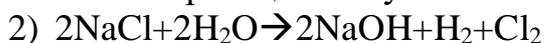
С)  $\text{H}_2$

Д)  $\text{Ca}$

Е)  $\text{SiO}_2$

#### 4-здание

1. Покажите реакции получения хлора в лаборатории:



- 4)  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 5)  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 3\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$   
 6)  $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$   
 7)  $2\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{KBr} + \text{Cl}_2$

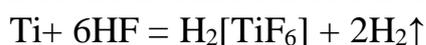
A) 1,2,6      B) 2,3,4      C) 3,4,5      D) 4,5,6      E) 2,3,4,5,6

2. Покажите реакции получения хлороводородов:

- 1)  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$       2)  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$       3)  $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$   
 4)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$       5)  $\text{PBr}_3 + \text{H}_2\text{O} =$       6)  $\text{PI}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

A) 1,2,3,4      B) 5,6      C) 1,2,5,6      D) 3,4,5,6      E) 1,2,3,4,5,6

3. Какому классу относится продукт реакции, его название, укажите валентность и степень окисления титана:



A) Комплексная соль,  $\text{VI}_4, +4$ , гексафтор титан; ; B) Ацидокомплекс,  $\text{VI}_4, +4$ , водород титан;

C) Кислота,  $\text{VI}_4, +4$ , водород гексафтортитан(IV);

D) Комплекс фтора, IV, +4, водород титанат(HTi);

E) Смешанный комплекс,  $\text{VI}_4, +2$ , водород титанат (IV)

4. Покажите реакции получения оксида фтора: 1)  $\text{F}_2 + \text{O}_2 =$

2)  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{F}_2 =$     3)  $\text{F}_2 + 2\text{NaOH} =$     4)  $\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 =$     5)  $\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} =$  A)

1 B) 2      C) 3      D) 4, 5      E) 3, 4, 5

5. Покажите уравнения гидролиза  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$  :

1)  $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cl}_2$       2)  $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Cl}_2$

3)  $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HCl}$       4)  $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cl}_2$

5)  $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HCl}$       6)  $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$  A) 1,2

B) 4,5      C) 3,6      D) 2,3      E) 2,5,6

6. Покажите реакции получения оксида хлора(I):

A)  $2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 =$     B)  $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 =$     C)  $\text{BrO} + \text{Cl}_2 =$     D)  $\text{SO} + \text{Cl}_2 =$     E)  $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} =$

7. Укажите продукты реакции:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} =$

1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + 2\text{HCl}$ ;      2)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl}$ ;      3)  $\text{Na}_2\text{SO}_7 + \text{HCl}$ ;

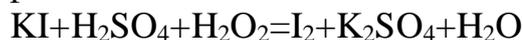
4)  $\text{Na}_2\text{SO}_7 + \text{SO}_2 + \text{HCl}$       5)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 + \text{HCl}$

A) 1      B) 1, 2      C) 3      D) 4,5      E) 3,4,5

8. Какие вещества горят в расплаве хлората калия?

A)  $\text{Cl}_2, \text{CO}_2, \text{SJO}_2$ ;    B)  $\text{S, P, C}$ ;    C)  $\text{S, CO}_2, \text{SJO}$ ;    D)  $\text{SO}_3, \text{CO}_2, \text{SJO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ ;    E)  $\text{C, S, P}_2\text{O}_5$

9. Укажите коэффициенты веществ и окислителя:



A) 1:2:3=1:1:2 KJ;    B) 2:1:1=1:1:2  $\text{H}_2\text{O}$ ;    C) 1:1:1=1:1:2  $\text{H}_2\text{SO}_4$

D) 3:1:1=1:1:2  $\text{J}_2$  ;      E) 2:1:1=2:1:2  $\text{H}_2\text{O}_2$

10. Укажите продукты реакции:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow$

A)  $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ;    B)  $\text{NaS} + \text{NaHSO}_4$ ;    C)  $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ;

D)  $\text{NaI} + \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;    E)  $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

### 5-здание

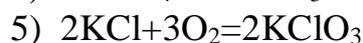
1. Укажите типы гибридизации атомов хлора в следующих кислотах:

$\text{HClO}$      $\text{HClO}_2$      $\text{HClO}_3$      $\text{HClO}_4$

A)  $\text{Sp}^1\text{Sp}^2\text{Sp}^3\text{Sp}^3$ ;      B)  $\text{Sp}^2\text{Sp}^2\text{Sp}^2\text{Sp}^3$ ;      C)  $\text{Sp}^3\text{Sp}^3\text{Sp}^3\text{Sp}^3$

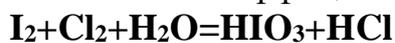


2. Покажите реакции получения Бертолетовой соли:



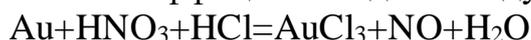
A)1 B)1,2 C)4 D)2,3 E)4,5

3. Укажите коэффициенты следующей реакции:



A)1,5,6,2,1; B)1,3,6,1,5; C)1,3,6,2,1; D)1,5,6,2,10; E)2,3,3,2,5

4. Укажите коэффициент воды в следующей реакции:



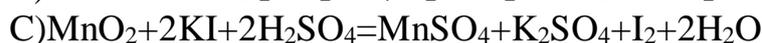
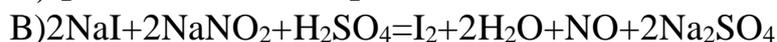
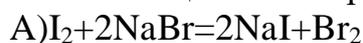
A)1 B)2 C)3 D)5 E)6

5. Еще какое вещество образуется в данной реакции?



A)  $NaFO$ ; B)  $NaOF_2$ ; C)  $NaHF_2$ ; D)  $HF$ ; E)  $NaF_4$

6. С помощью какой реакции можно выделить иод из подземных вод?



7. Укажите коэффициенты продуктов реакции:



A)1:3:3 B)2:3:4 C)1:2:1 D)4:2:1 E)2:2:1

8. Укажите коэффициенты иода в следующих реакциях:



A)1:5 B)5:10 C)2:1 D)1:11 E)1:3

9. Укажите вещество обладающей самой высокой энергией связи среди данных веществ:

A)  $F_2$  B)  $Cl_2$  C)  $Br_2$  D)  $I_2$  E)  $At_2$

10. Укажите самую сильную кислоту:

A)  $HF$  B)  $HCl$  C)  $HBr$  D)  $HI$  E)  $HCN$

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. Toxtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cholonov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo (Farmasiya 5720500- bakalavriyat talim yoqalishi uchun darslik/OzR Oliy va o'rta maxsus talim vazirligi.-T.Nohsir, 2011.520 b.
5. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. Toxtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T., 2016.-512 b.
6. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.2: Химия непереходных металлов.: учебник для студ. высш.учеб.заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр «Академия». 2004.-368 с.
7. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.2: учебник для студ. высш.учеб.заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр «Академия». 2007.-400 с.
8. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.1: учебник для студ. высш.учеб.заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр «Академия».2007.-352 с.
9. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaqov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., «Ozbekiston», 2002.
10. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaqov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. -Ozbekiston, 2003.
11. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб.для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин. -3-изд.испр. -М.: -Дрофа, 2005. - С.591.
12. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.2003. - 560 с. ил.
13. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.: Изд- во НФАУ: Золотые страницы, 2002. - С. 536 .

Х.Р. Тухтаев, А.Т. Шарипов,  
М.Б. Касимова, Ф.Р. Жумабаев

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ – ХИМИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие для студентов 1 курса  
фармацевтического института

*Редактор: Эльмира Хуснитдинова  
Дизайнер: Ойгул Фозилова  
Верстальщик: Умид Рахматов*

Лиц. изд. № АА 0016. 19.08.2019 г.  
Издательство «EFFECT-D».

Подписано в печать 23.05.2021. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл.печ.л. 11,9. Уч. изд.л. 12,5. Гарнитура Schoolbook.  
Тираж 70 экз. Заказ 44.

100000, Ташкент, ул. Абай, 16-А.  
Тел.: +998 97 755-99-07, +998 94 673-99-07.  
*email: info@effectnashr.uz*

Отпечатано в типографии ООО «ZILOL-PRINT»  
г.Ташкент, ул.Бунёдкор, дом 23-А.