

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Е. Н. Калюкова**

# **СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ  
для студентов нехимических инженерных специальностей

Ульяновск  
2009

УДК 541(075)  
ББК 24.12я7  
К 17

Рецензенты: доктор биол. наук, проф. В. Н. Горбачев (УлГУ);  
канд. биол. наук Ю. В. Саенко (УлГУ).

Утверждено редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

**Калюкова, Е. Н.**

К 17

Свойства элементов и их соединений: учебное пособие для студентов нехимических инженерных специальностей / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск : УлГТУ, 2009. – 100 с.

ISBN 978-5-9795-0405-6

Пособие написано в соответствии с рабочей программой курса «Химия» для студентов, обучающихся по инженерным нехимическим специальностям технических вузов. Работа подготовлена на кафедре «Химия».

**УДК 541(075)**  
**ББК 24.12я7**

Учебное издание

КАЛЮКОВА Евгения Николаевна

**СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Редактор О. С. Бычкова

ЛР 020640 от 22.10.97.

Подписано в печать 20.05.2009.

Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Усл печ л. 5,66.

Тираж 100 экз. Заказ 620.

Ульяновский государственный технический университет

432027, г. Ульяновск, ул. Сев. Венец, д. 32

Типография УлГТУ, 432027, г. Ульяновск, ул. Сев. Венец, д. 32

ISBN 978-5-9795-0405-6

© Е. Н. Калюкова, 2009  
© Оформление УлГТУ, 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	4
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЕ .....	5
1.1. Общая характеристика неметаллов .....	5
1.2. Общая характеристика металлов .....	11
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ .....	14
3. СВОЙСТВА S-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	16
3.1. Свойства металлов.....	16
3.2. Свойства соединений s-элементов.....	20
3.3. Лабораторная работа. Свойства некоторых s-элементов .....	25
4. СВОЙСТВА P-ЭЛЕМЕНТОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	28
4.1. Металлы III группы главной подгруппы.....	29
4.1.1. Свойства алюминия.....	30
4.1.2. Свойства соединений алюминия.....	32
4.1.3. Лабораторная работа. Свойства алюминия и его соединений .....	33
4.2. Металлы IV группы главной подгруппы .....	36
4.2.1. Металлы подгруппы германия .....	36
4.2.2. Лабораторная работа. Свойства металлов IV-A группы и их соединений ...	42
5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА D-ЭЛЕМЕНТОВ.....	46
5.1. Физические и химические свойства d-элементов .....	47
6. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МАРГАНЦА .....	49
6.1. Лабораторная работа. Свойства марганца и его соединений.....	56
7. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА .....	59
7.1. Лабораторная работа. Свойства хрома и его соединений .....	64
8. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VIII-Б ГРУППЫ .....	67
8.1. Свойства элементов семейства железа.....	68
8.2. Лабораторная работа. Свойства железа и его соединений.....	75
9. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА .....	79
9.1. Лабораторная работа. Свойства цинка и его соединений .....	83
10. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ.....	86
10.1. Лабораторная работа. Свойства меди и ее соединений.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	92
Приложение .....	96
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	100

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие составлено в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта и типовыми программами курса химии для студентов, обучающихся по инженерным нехимическим специальностям технических вузов, и предназначено для проведения лабораторных работ по дисциплине «Химия» у студентов первого курса всех специальностей. А также оно предназначено для организации самостоятельной работы, которой в последнее время уделяется все больше внимания и часов для выполнения этой работы.

В первой части пособия дана общая характеристика неметаллов и металлов, зависимость свойств элементов от их положения в периодической таблице Д. И. Менделеева. Показаны закономерности изменения свойств элементов, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов по периодам и группам. Во второй части рассматриваются общие химические свойства металлов в зависимости от энергии ионизации и электродного потенциала.

В главах 3-10 рассмотрены свойства s-, p-, и d-элементов, имеющих свойства металлов, которые чаще всего используются в различных отраслях промышленности (строительстве, машиностроении, энергетике и т. д.), с которыми чаще всего будут сталкиваться в своей работе будущие инженеры. Каждая глава состоит из теоретической и экспериментальной части. В теоретической части каждой главы подробно разбираются свойства металлов и их соединений в зависимости от электронного строения металла и положения металлов в ряду напряжений, получение и применение металлов данной подгруппы. После изучения теоретического материала, студенты должны выполнить лабораторную работу по свойствам металлов данной подгруппы. В лабораторной работе подробно описана методика и техника выполнения опытов, которые необходимо выполнить студенту для более успешного усвоения теоретического материала. Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы сначала необходимо ознакомиться с теоретическим материалом по свойствам элементов данной подгруппы. Исходя из электронного строения атома металла, положения металла в периодической таблице и в электрохимическом ряду металлов установите:

- а) какие свойства должны быть характерны для элементов изучаемой группы;
- б) как свойства изменяются в группе,
- в) как металл относится к воде, кислотам и щелочам;
- г) какие кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства должны быть характерны для соединений элементов данной подгруппы в зависимости от степени окисления элемента в данном соединении, и в зависимости от степеней окисления, характерных и устойчивых для элементов данной подгруппы.

Выполнение лабораторной работы поможет студентам приобрести навыки экспериментальной работы и обработки экспериментальных данных и более глубоко усвоить теоретический материал. В конце каждой работы приводятся вопросы для самоконтроля, это поможет проверить, насколько успешно усвоен материал по свойствам элементов рассматриваемой группы. Ознакомившись с теоретическим материалом и выполнив лабораторную работу, студенты должны уметь:

- составлять электронные и электронно-графические формулы элементов,
- сопоставлять химические свойства элементов в свободном состоянии с их электронным строением, положением в периодической таблице и ряду напряжений металлов;
- сопоставлять кислотно-основные и окислительные свойства соединений элементов, в зависимости от степени окисления элемента в соединении и характерными степенями окисления данного элемента;
- составлять уравнения реакций, характеризующих эти свойства.

Выполнение лабораторных работ позволит студентам на основе экспериментальных данных установить зависимость свойств металлов от их электронного строения и положения металлов в Периодической таблице и электрохимическом ряду металлов.

# 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЕ

Все элементы в соответствии с электронным строением атомов можно подразделить на металлы и неметаллы. Хотя почти в каждом элементе в той или иной степени представлены оба противоположных качества.

Число элементов, проявляющих свойства металлов, гораздо больше по сравнению с числом элементов, характеризующихся неметаллическими свойствами. Из всех известных элементов неметаллическими свойствами обладают 22 элемента, остальные элементы характеризуются металлическими свойствами. Ряд элементов проявляет амфотерные свойства. Таким образом, большинство элементов – металлы, они расположены в I и II группах, а также образуют побочные подгруппы III–VIII групп. Металлы в основном располагаются в левой части периодической системы, а неметаллы – в правой верхней части таблицы (табл.1).

Таблица 1

Расположение металлов и неметаллов в периодической таблице

	1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
	H	He											B	C	N	O	F	Ne
	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Po	At	Rn			

–металлы;                      –амфотерные металлы;                      –неметаллы;

Металлические свойства уменьшаются  
 Неметаллические свойства увеличиваются

## 1.1. Общая характеристика неметаллов

В периодической системе неметаллы в основном располагаются в главных подгруппах IV–VIII групп. Благородные газы в виде простых веществ существуют как одноатомные частицы (He, Ne, Ar и т. д.). Галогены, азот, кислород, водород как простые вещества существуют в виде

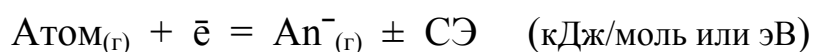
двухатомных молекул ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ). Остальные неметаллы могут существовать при нормальных условиях, как в кристаллическом состоянии, так и в аморфном состоянии.

У углерода, бора и кремния атомные кристаллические решетки, поэтому они обладают большой твердостью и очень высокими температурами плавления. Эти элементы в виде простых веществ существуют в нескольких аллотропных модификациях, кроме того, они могут существовать в кристаллическом и аморфном состоянии. Например, для углерода хорошо известны такие формы, как алмаз, графит, карбин и поликумулен. Карбин и поликумулен – линейные изомеры, которые были получены искусственным путем. Кристаллические формы углерода (алмаз), кремния и бора обладают большой твердостью, высокими температурами плавления и полупроводниковыми свойствами. Все эти элементы образуют соединения с металлами – карбиды ( $CaC_2$ ,  $Al_4C_3$ ,  $Fe_3C$ ), силициды ( $Mg_2Si$ ) и бориды ( $TaB$ ,  $TaB_2$ ). Некоторые из них обладают большой твердостью ( $Fe_3C$ ,  $TaB$ ). Кристаллический бор В (как и кремний) имеет очень высокую температуру плавления ( $2075\text{ }^\circ\text{C}$ ) и обладает большой твердостью. Электропроводность бора с повышением температуры значительно увеличивается, что дает возможность широко использовать его в полупроводниковой технике.

Неметаллы в отличие от металлов плохо проводят теплоту и электрический ток.

Неметаллы характеризуются более высокими значениями энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности по сравнению с атомами металлов, и минимально возможным радиусом атома. По мере заполнения наружной электронной оболочки число электронов на внешнем слое у неметаллов растет, а радиус – уменьшается, поэтому они в большей степени стремятся присоединять электроны. Поэтому важным свойством, определяемым строением наружных оболочек атома, является сродство к электрону (СЭ).

*Сродство к электрону – это изменение энергии, которым сопровождается процесс присоединения электрона к изолированному атому с образованием отрицательного иона.*

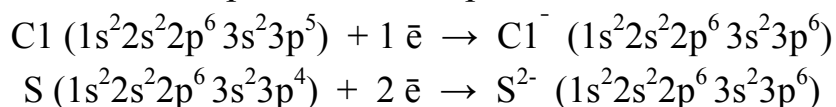


В периоде сродство к электрону возрастает, максимальным значением

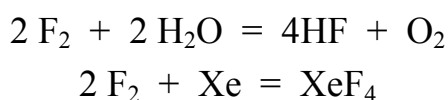
сродства к электрону характеризуются галогены. Атомы благородных газов, имеющие завершённую конфигурацию внешнего электронного слоя, не присоединяют к себе электроны.

**Неметаллические свойства** элементов определяются способностью атомов «принимать» электроны, т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов окислительные свойства.

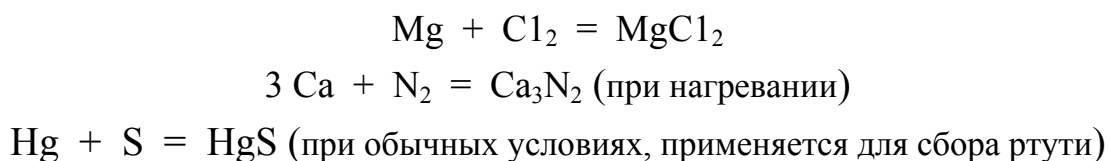
Склонность неметаллов присоединять электроны связана с тем, что на внешнем энергетическом уровне у этих элементов располагается от четырёх до семи электронов. Присоединяя недостающие электроны, атомы неметаллов превращаются в отрицательно заряженные одноатомные анионы:



Поэтому у неметаллов в свободном состоянии преобладают окислительные свойства, т. е. способность атомов присоединять электроны. Особенно ярко окислительные свойства выражены у атомов неметаллов VI-A и VII-A групп второго и третьего периодов. Самый сильный окислитель – фтор. Он окисляет даже воду и некоторые благородные газы:



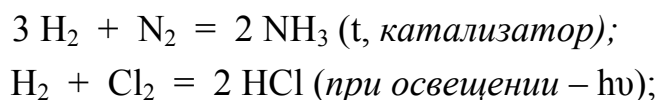
При взаимодействии атомов неметаллов с металлами, водородом и другими восстановителями они присоединяют недостающие электроны и превращаются в одноатомные анионы, проявляя при этом окислительные свойства.

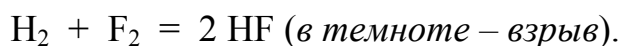


Окислительные свойства неметаллов зависят от численного значения электроотрицательности атома и увеличиваются в следующем порядке:

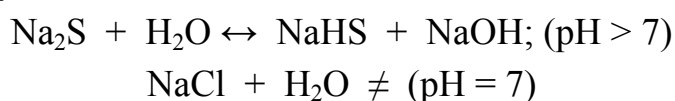


Такая же закономерность в изменении окислительных свойств характерна и для простых веществ соответствующих элементов. Её можно наблюдать на примере реакций с водородом:

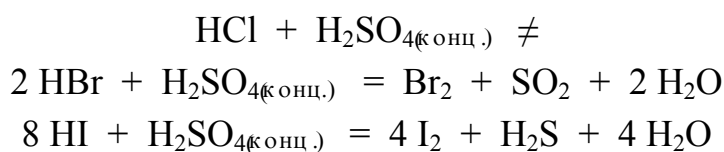




С неметаллами водород образует летучие соединения молекулярного типа:  $\text{H}_4\text{Э}$ ,  $\text{H}_3\text{Э}$ ,  $\text{H}_2\text{Э}$ ,  $\text{HЭ}$  (кроме  $\text{ВН}_3$  или  $\text{В}_2\text{H}_6$ ). В обычных условиях – это газы или летучие жидкости. Водные растворы водородных соединений неметаллов могут проявлять и основные свойства ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ), и кислотные свойства ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). В периоде с увеличением заряда ядра кислотные свойства водородных соединений неметаллов в водных растворах увеличиваются. Сероводородная кислота относится к слабым кислотам, хлороводородная (соляная) кислота – к сильным кислотам. Соли сероводородной кислоты подвергаются гидролизу, соли соляной кислоты гидролизу не подвергаются:

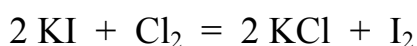


В группе с увеличением заряда ядра кислотные свойства и восстановительные свойства водородных соединений неметаллов увеличиваются:



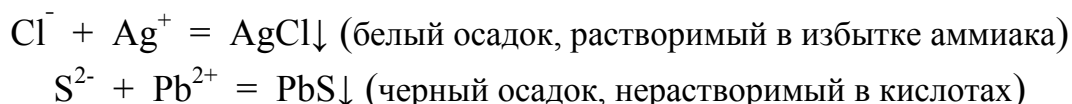
Поэтому с ионом  $\text{Br}^-$  серная концентрированная кислота восстанавливается до  $\text{SO}_2$  ( $\text{S}^{+4}$ ), а с ионом  $\text{I}^-$  – до  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{S}^{-2}$ ).

Неметалл с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом может вытеснять менее активный неметалл:

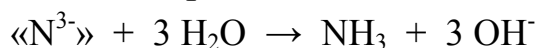


В обратном направлении самопроизвольно реакция протекать не может.

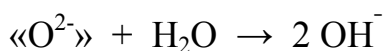
Отрицательно заряженные одноатомные анионы могут участвовать в обменных реакциях с образованием малорастворимых веществ. Образующиеся осадки имеют характерный цвет и определенные свойства. Эти свойства анионов неметаллов используются в качественном анализе:



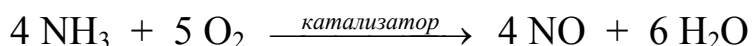
Некоторые неметаллы, присоединив электроны, не могут существовать в виде одноатомных анионов, взаимодействуя с водой отбирают у нее протоны, образуя устойчивые водородные соединения:





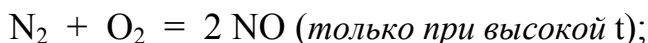
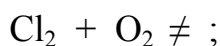


В низшей степени окисления соединения неметаллов проявляют восстановительные свойства. Например, аммиак горит в кислороде:



Это свойство аммиака используется в производстве азотной кислоты.

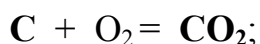
Восстановительные свойства у атомов неметаллов выражены довольно слабо и возрастают от кислорода к кремнию:



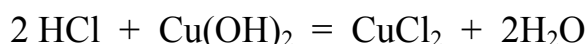
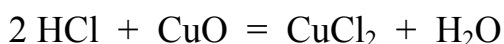
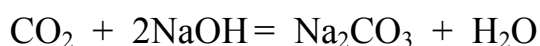
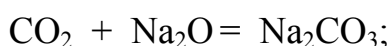
Неметаллы могут образовывать оксиды и оксоанионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{ClO}^-$ ;  $\text{ClO}_4^-$  и т. д.), в которых они находятся в положительных степенях окисления. Свойства оксидов и соединений, содержащих оксоанионы (кислот и солей), зависят от степени окисления неметалла и его радиуса.

Кислородные соединения неметаллов проявляют кислотные свойства. Неметаллы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют кислотные оксиды, гидроксиды которых проявляют кислотные свойства:

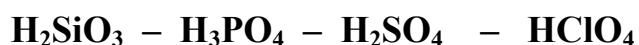
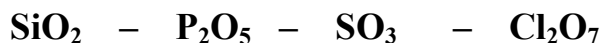
*Неметалл (Э) → кислотный оксид ( $\text{Э}_x\text{O}_y$ ) → гидроксид – кислота ( $\text{H}_x\text{ЭO}_y$ )*



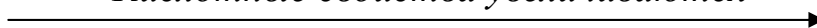
Кислотные оксиды и кислоты легко взаимодействуют с основными оксидами и основаниями:



Кислотные свойства оксидов и соответствующих им гидроксидов, проявляющих кислотные свойства, в периоде увеличиваются:



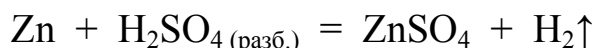
*Кислотные свойства увеличиваются*



В группе кислотные свойства соединений уменьшаются:

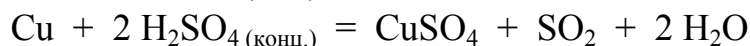
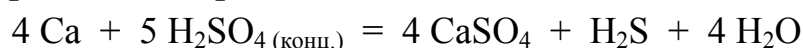


Свойства некоторых кислот зависят от концентрации кислоты. Серная кислота по отношению к металлам проявляет свои окислительные свойства за счет ионов  $H^+$ , как и большинство кислот, поэтому взаимодействует с металлами, стоящими в электрохимическом ряду металлов до водорода:



$Cu + H_2SO_{4(\text{разб.})} \neq$  (реакция не идет, так как Cu стоит в электрохимическом ряду металлов после водорода)

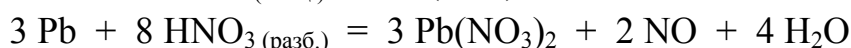
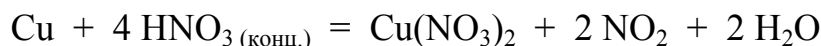
Серная концентрированная кислота проявляет окислительные свойства за счет иона  $SO_4^{2-}$  или  $S^{+6}$ , поэтому может окислять металлы, стоящие в ряду напряжений до и после водорода (Cu, Ag, Hg, Bi). Продукты восстановления концентрированной серной кислоты зависят от активности металла:



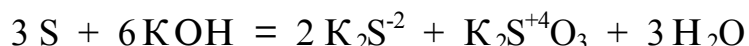
Кроме того, серная концентрированная кислота может окислять и некоторые неметаллы, например:



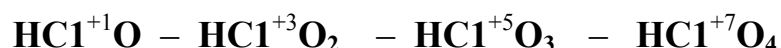
Азотная кислота проявляет свои окислительные свойства за счет иона  $NO_3^-$  (или  $N^{+5}$ ). Продукты восстановления кислоты зависят от активности металла и концентрации кислоты:

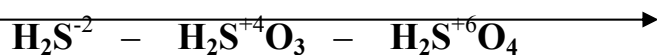


Отношение металлов к кислороду и некоторым кислотам отражено в таблице 2. Многие неметаллы могут взаимодействовать с растворами щелочей, при этом чаще всего происходит реакция диспропорционирования неметалла:



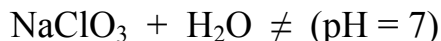
Если неметалл может образовывать соединения с разными степенями окисления, то свойства соединений будут зависеть от степени окисления элемента. С увеличением степени окисления неметалла кислотные свойства соединений увеличиваются:





*Кислотные свойства усиливаются*

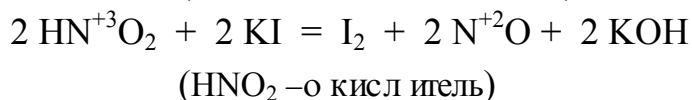
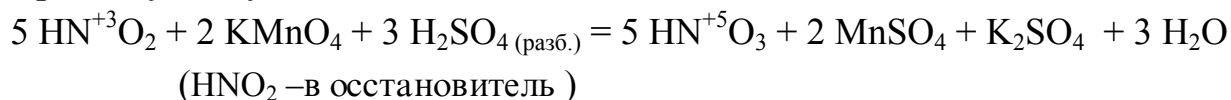
Поэтому соли хлорноватистой кислоты (HClO) подвергаются гидролизу, а соли хлорноватой кислоты (HClO<sub>3</sub>) гидролизу не подвергаются.



Самой сильной из всех кислот считается хлорная кислота HClO<sub>4</sub>.

В окислительно-восстановительных реакциях кислоты или соли, содержащие оксоанионы неметаллов, в зависимости от степени окисления неметалла, могут выступать в роли окислителя или восстановителя.

Например, азотистая кислота и ее соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью, так как азот в этом соединении имеет промежуточную для азота степень окисления +3:



Переход от типичного металла к типичному неметаллу (и наоборот) в периоде происходит постепенно.

## 1.2. Общая характеристика металлов

Число элементов, проявляющих свойства металлов, гораздо больше по сравнению с числом элементов, характеризующихся неметаллическими свойствами. Металлы расположены в 1 и 2 группах, а также образуют побочные подгруппы 3–8 группы. Ряд элементов проявляет амфотерные свойства.

**Металлические свойства** элементов определяются способностью атомов при взаимодействии частично или полностью смещать электронные облака к другим атомам или «отдавать» электроны, т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов восстановительные свойства.

К самым активным металлам относятся элементы с низкой энергией ионизации и низкой электроотрицательностью, с максимально большим радиусом атома и малым числом внешних электронов.

По мере заполнения наружной электронной оболочки число электро-

нов на внешнем слое у атомов элементов растет, а радиус атомов уменьшается, поэтому они в большей степени стремятся присоединять электроны, а не отдавать их. В связи с этим в периоде металлические свойства у элементов уменьшаются, а неметаллические свойства увеличиваются. Металлы, имея больший радиус, характеризуются более низкими значениями энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности по сравнению с атомами неметаллов. Поэтому у металлов преобладают восстановительные свойства, т. е. способность атомов отдавать электроны.

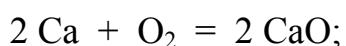
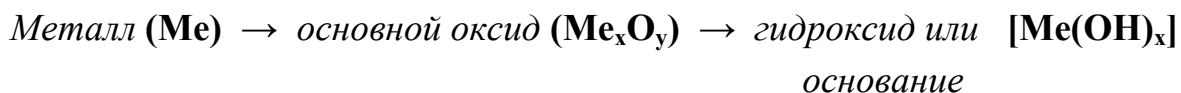
Особенно ярко восстановительные свойства выражены у атомов металлов I и II групп главных подгрупп или у s-элементов. Самый сильный восстановитель – франций, а в водной среде – литий, за счет более высокого значения энергии гидратации. Число элементов, проявляющих металлические свойства, внутри периодов по мере увеличения номера периода возрастает. Так, во втором периоде два элемента проявляют металлические свойства, в третьем – три, в четвертом – тринадцать и т. д. В периодической таблице металлические элементы отделены от неметаллических элементов диагональной линией, проходящей от бора к астату. Вдоль этой границы располагаются элементы, проявляющие свойства металлов и неметаллов. К ним относятся бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, теллур и астат, которые называются полуметаллами или металлоидами. Таким образом, внутри каждого периода имеется «пограничная зона», в которой располагается элемент, проявляющий двойственные свойства. Следовательно, переход от типичного металла к типично неметаллу в периоде происходит постепенно.

Для металлов, как простых веществ, характерны такие свойства, как высокая электрическая проводимость, теплопроводность, металлический блеск, ковкость, пластичность. Общность свойств металлов объясняется общностью в строении их кристаллических решеток. Однако по некоторым физическим свойствам (плотности, твердости, температурам плавления) металлы в значительной степени отличаются друг от друга. Наименьшую плотность имеют щелочные металлы, а наибольшую – осмий. Самый легкий из металлов – литий (плотность  $0,53 \text{ г/см}^3$ ), а самый тяжелый – осмий (плотность  $22,6 \text{ г/см}^3$ ). Металлы, плотность которых меньше  $5 \text{ г/см}^3$ , условно принято называть легкими металлами, с плотностью больше  $5 \text{ г/см}^3$  – тяжелыми. Металлы отличаются друг от друга и по твердости. Самые мягкие металлы – щелочные металлы, они легко режутся ножом. Самый твердый металл –

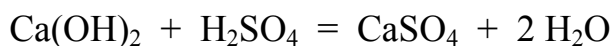
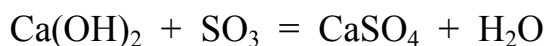
хром, он режет стекло. Металлы, температуры плавления которых выше 1000 °С, называют тугоплавкими, а ниже 100 °С – легкоплавкими. Самый легкоплавкий металл – ртуть (-38,9 °С), а самый тугоплавкий металл – вольфрам (3390 °С).

Начиная с третьего периода, у атомов появляются новые подуровни, поэтому увеличивается число свободных орбиталей и, следовательно, возрастает число связей между атомами и появляется возможность образования сложных молекул, таких как комплексные соединения. В комплексных соединениях связь чаще всего образуется по донорно-акцепторному механизму. В роли акцептора, как правило, выступает положительно заряженный ион металла. Практически все элементы могут исполнять роль комплексообразователя, но наибольшее число комплексных соединений известно для d-элементов 4-, 5- и 6-го периодов системы. Следовательно, элементы побочных подгрупп более склонны к комплексообразованию, чем элементы главных подгрупп.

Кислородные соединения металлов проявляют основные свойства. Металлы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют основные оксиды, гидроксиды которых проявляют основные свойства:



Оксид и гидроксид кальция проявляют основные свойства, поэтому могут взаимодействовать с кислотными оксидами и с кислотами, например:

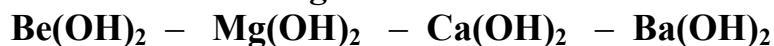


Основные свойства оксидов и гидроксидов в периоде уменьшаются:

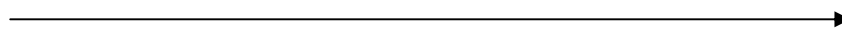


*Основные свойства в периоде уменьшаются*

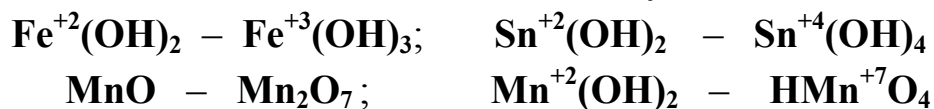
В группе основные свойства соединений увеличиваются:  $\rightarrow$



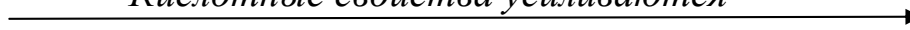
*Основные свойства в группе увеличиваются*



Если металл может образовывать соединения с разными степенями окисления, то свойства соединений будут зависеть от степени окисления элемента. С увеличением степени окисления металла основные свойства уменьшаются, а кислотные свойства соединений увеличиваются:



*Кислотные свойства усиливаются*

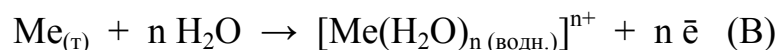


*Основные свойства уменьшаются*

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

Все металлы в свободном состоянии – восстановители, в соединениях их степени окисления всегда положительны. Химическая активность металлов, т. е. их способность отдавать электроны может быть охарактеризована с помощью двух величин: энергии ионизации и стандартного электродного потенциала. Различие между этими величинами состоит в том, что энергия ионизации характеризует процесс отрыва электрона от атомов металлов в газовой фазе, а электродные потенциалы характеризуют свойства металлов в растворах.

**Электродный потенциал** количественно характеризует способность металла отдавать электроны в растворе, т.е. его восстановительные свойства:



Если расположить металлы в порядке возрастания величины электродного потенциала, то получается ряд напряжений металлов (табл. 2).

**Энергия ионизации (ЭИ)** – энергия, необходимая для удаления электрона из изолированного атома на бесконечно большое расстояние.



Внутри каждого периода слева направо ЭИ повышается. Наименьшей энергией характеризуется щелочной металл, а наибольшей – благородный газ. В пределах одной группы с возрастанием заряда ядра энергия ионизации уменьшается, т. к. радиус атома увеличивается, а притяжение электрона к ядру ослабевает. Следовательно, в периоде восстановительная способность атомов элементов уменьшается, а в группе – увеличивается.

Легкость перехода атомов металлов в гидратированные ионы зависит не только от химической активности металла, но и от энергии гидратации его иона. Сравним свойства двух металлов: лития и цезия. Оба элемента относятся к s-элементам I группы, но литий находится во втором периоде, а цезий – в шестом периоде. Радиус атома цезия больше, чем радиус атома лития, поэтому ЭИ (Li) = 5,39 эВ больше ЭИ(Cs) = 3,89 эВ.

Таблица 2

Некоторые свойства металлов

Свойства металлов	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Восстановительная способность металлов в свободном состоянии $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$	<p>Возрастает</p>																		
Взаимодействие с кислородом воздуха	Быстро окисляются при обычной температуре				Медленно окисляются при обычной температуре											Не окисляются			
Взаимодействие с кислотами	Вытесняют водород из разбавленных кислот (кроме HNO <sub>3</sub> )														Не вытесняют H <sub>2</sub> из разбавленных кислот				
									Реагируют с конц. и разб. HNO <sub>3</sub> и с конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при нагревании				С кислотами не реагируют. Растворяются в «царской водке»						
Нахождение в природе	Только в соединениях											В соединениях и в свободном виде				Главным образом в свободном виде			
Способы получения	Электролиз расплавов						Восстановление углем, СО, алюминием. Электролиз водных растворов солей												
Окислительная способность ионов металлов $Me^{n+} + n\bar{e} = Me$	<p>Возрастает</p>																		

В водном растворе литий окисляется легче чем цезий, так как  $\varphi^{\circ}(Li^{+}/Li) = -3,04$  В, а  $\varphi^{\circ}(Cs^{+}/Cs) = -2,92$  В. Это связано с тем, что ионы

лития сильнее гидратируются, чем ионы цезия. Таким образом, в водных растворах литий является более сильным восстановителем, а в твердом виде более активным металлом и более сильным восстановителем является цезий.

### 3. СВОЙСТВА S-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 3.1. Свойства металлов

В периодической таблице s-элементы расположены в I-A и II-A группах. Элементы первой группы называются *щелочными металлами*. Элементы второй группы: кальций, стронций, барий и радий называются *щелочноземельными металлами*. Элементы I-A и II-A группы характеризуются сходными свойствами, так как имеют однотипное строение не только валентного слоя (табл. 3), но и одинаковое строение предвнешней электронной оболочки (за исключением лития и бериллия).

Таблица 3

Свойства s-элементов

Элемент	Валентные электроны	Температура, °С		Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электродный потенциал, В
		плавления	кипения			
I-A группа						
Литий	$2s^1$	180	1330	0,155	520	-3,01
Натрий	$3s^1$	98	892	0,189	496	-2,71
Калий	$4s^1$	64	760	0,236	419	-2,92
Рубидий	$5s^1$	39	688	0,248	403	-2,92
Цезий	$6s^1$	29	690	0,268	375	-2,92
II-A группа						
Бериллий	$2s^2$	1280	2770	0,104	899	-1,70
Магний	$3s^2$	650	1110	0,128	738	-2,36
Кальций	$4s^2$	840	1440	0,169	590	-2,87
Стронций	$5s^2$	768	1380	0,184	549	-2,89
Барий	$6s^2$	714	1640	0,206	503	-2,91

Атомы щелочных металлов имеют на внешнем энергетическом уровне один электрон, атомы элементов второй группы – два электрона, которые атомами s-элементов легко теряются, при этом образуются катионы



$\text{Me}^+$  и  $\text{Me}^{2+}$ , имеющие устойчивую электронную конфигурацию, соответствующую атомам благородных газов:



С ростом радиуса атома в группах s-элементов связь валентных электронов с ядром ослабевает, следовательно, энергия ионизации уменьшается, а химическая активность увеличивается. Элементы главных подгрупп I и II группы являются типичными металлами, обладая ярко выраженными восстановительными свойствами, они очень активны.

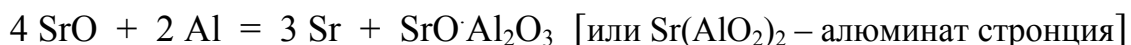
У s-элементов второй группы заряд ядра на единицу больше, чем у s-элементов первой группы, а радиус – меньше, поэтому внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Поэтому s-элементы второй группы имеют более высокие энергии ионизации и меньшую химическую активность по сравнению со щелочными металлами. Меньшая химическая активность s-элементов II группы обуславливается и большей прочностью их кристаллической решетки. Из-за высокой химической активности s-элементы в природе в свободном виде не встречаются.

**Физические свойства.** В свободном состоянии металлы I-A группы характеризуются низкими температурами плавления и кипения, высокой электрической проводимостью, малой твердостью и плотностью, неустойчивостью к коррозии. Все металлы имеют серебристо-белую окраску. На воздухе блеск сохраняют только бериллий и магний, остальные металлы покрываются пленкой из оксидов, сульфидов, карбонатов и т. д. Щелочные и щелочноземельные металлы окрашивают пламя в характерные цвета. Это свойство широко используется в аналитической химии и пиротехнике.

**Получение металлов.** В свободном виде металлы I-A и II-A групп не встречаются. Получают эти металлы электролизом расплавов солей (как правило, хлоридов):



Такие металлы, как: калий, рубидий, цезий, стронций и барий можно получить алюмотермическим методом:

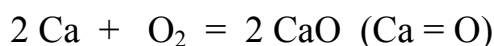
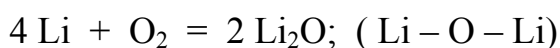


**Химические свойства.** Несмотря на общность свойств у s-элементов I группы литий, и в некоторой степени натрий отличаются от других ще-

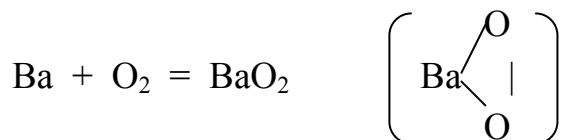
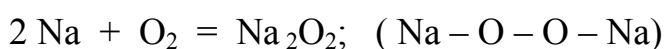
лочных металлов. Это связано с существенным различием радиусов их атомов и с различным строением предвнешнего электронного слоя. По этой же причине во II-A группе свойства магния и особенно бериллия в значительной степени отличаются от свойств остальных щелочноземельных металлов. Кроме того, кальций, стронций и барий имеют свободные d-орбитали, близкие по энергии к ns-орбиталям. Радиус атома бериллия намного меньше радиуса атомов остальных s-элементов, а энергия ионизации – значительно выше. Бериллий является амфотерным элементом и по свойствам напоминает алюминий (диагональная периодичность).

**Взаимодействие с кислородом.** Большинство s-элементов легко окисляются на воздухе, поэтому хранят в закрытых сосудах под слоем керосина. При взаимодействии с кислородом s-элементы образуют оксиды трех видов.

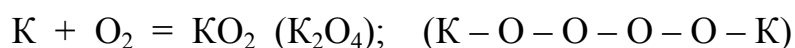
а) Нормальные оксиды образуют – Li, Be, Mg, Ca и Sr:



б) Натрий и барий соединяясь с кислородом, образуют пероксиды:

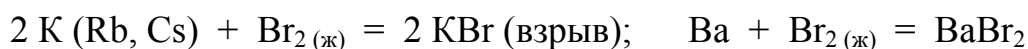
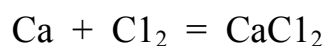
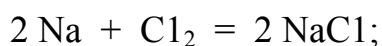


в) Калий, рубидий и цезий с кислородом образуют надпероксиды (супероксиды):

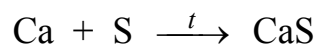
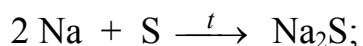


Рубидий и цезий воспламеняются при комнатной температуре, натрий и калий – только при нагревании. Бериллий на воздухе покрывается оксидной пленкой (BeO), которая защищает металл от дальнейшего разрушения.

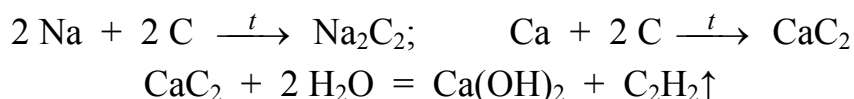
**Взаимодействие с неметаллами.** Все s-элементы энергично взаимодействуют с галогенами.



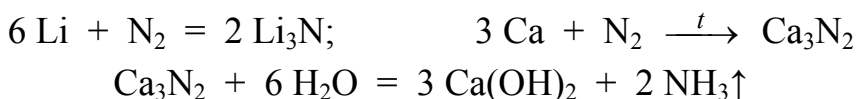
С серой и другими неметаллами эти металлы взаимодействуют при нагревании. При взаимодействии с серой получают соли – сульфиды:



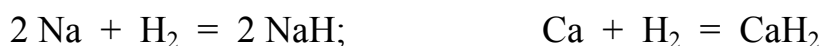
При нагревании с углеродом получают карбиды металлов. Карбид кальция используют для получения ацетилена:



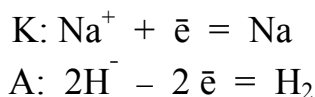
С азотом без нагревания взаимодействует только литий, остальные s-элементы взаимодействуют с азотом при нагревании. В результате взаимодействия получают нитриды металлов, которые неустойчивы и легко разлагаются водой с выделением аммиака.



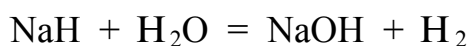
Металлы I-A и II-A групп могут взаимодействовать с водородом с образованием гидридов металлов. При взаимодействии с активными металлами водород выступает в роли окислителя:



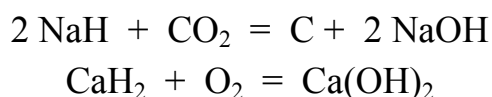
Связь в таких гидридах преимущественно ионная (ионные гидриды). Водород в гидридах имеет степень окисления  $-1$ , поэтому гидриды металлов сильные восстановители ( $E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^-} = -2,24 \text{ В}$ ). Гидриды щелочных металлов по внешнему виду и физическим свойствам напоминают галогениды соответствующих металлов и называются солеобразными. При электролизе гидридов водород выделяется на аноде:



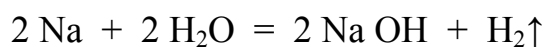
Гидриды разлагаются водой, с образованием водорода:



Так как гидриды сильные восстановители, поэтому при взаимодействии с гидридами даже диоксид углерода играет роль окислителя:

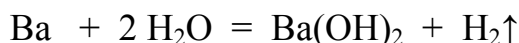


**Взаимодействие с водой.** Все s-элементы I группы энергично взаимодействуют с водой. Интенсивность этого взаимодействия усиливается в ряду Li – Cs. Рубидий и цезий реагируют со водой с взрывом.

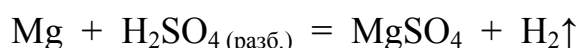
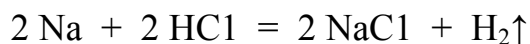


Менее энергично с водой взаимодействуют s-элементы II группы. Бериллий с водой не взаимодействует за счет образования на его поверхности защитной оксидной пленки BeO (так же, как и алюминий). Магний

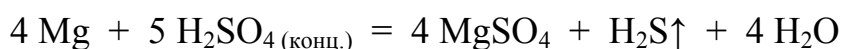
медленно взаимодействует с водой из-за образования малорастворимого гидроксида магния на поверхности металла. Остальные s-элементы II-A группы вытесняют водород из воды при комнатной температуре:



**Взаимодействие с кислотами.** Все металлы I-A и II-A групп легко растворяются в разбавленных кислотах:



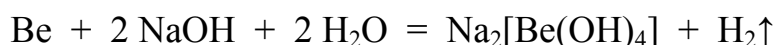
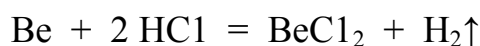
При взаимодействии металлов с концентрированной серной кислотой окислителем является сера, а поскольку металлы очень активны, то восстановление серы в серной кислоте идет до низшей степени окисления, т. е. до  $\text{H}_2\text{S}$ .



Взаимодействие металлов с азотной кислотой зависит от степени разбавления кислоты и активности металла:

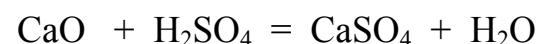
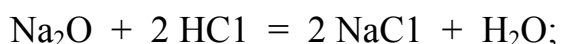


Бериллий концентрированными серной и азотной кислотами пассивируется. Из всех s-элементов только бериллий обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в кислотах и в щелочах:

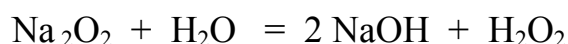


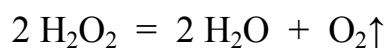
### 3.2. Свойства соединений s-элементов

**Свойства оксидов.** Оксиды типа  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$  проявляют основные свойства. При взаимодействии с водой оксиды s-элементов образуют соответствующие гидроксиды и легко взаимодействуют с кислотами:

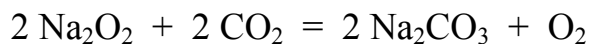


Пероксиды можно рассматривать как соли очень слабой кислоты, поэтому при взаимодействии с водой идет почти полный гидролиз. Образующийся пероксид водорода сразу же разлагается с образованием воды и кислорода (можно наблюдать пузырьки газа):



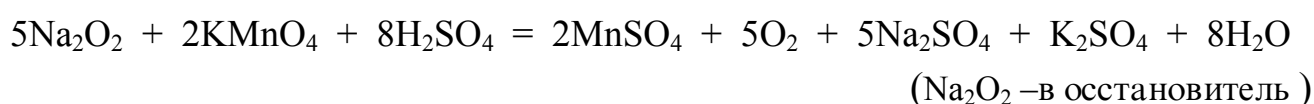


Все пероксиды и супероксиды щелочных металлов – сильные окислители. Они легко взаимодействуют с углекислым газом, выделяя кислород. Это свойство используется для регенерации кислорода на подводных лодках и в противогазах:

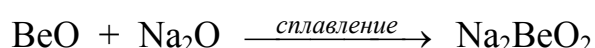
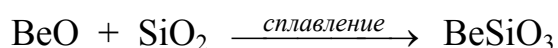
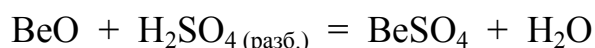


Пероксиды, содержащие кислород в промежуточной степени окисления  $-1$ , проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

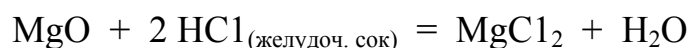
Пероксиды водорода или металлов, могут выступать в окислительно-восстановительных реакциях либо в качестве окислителя, либо в качестве восстановителя:



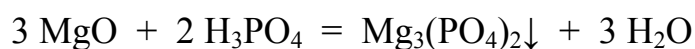
Среди оксидов второй группы по свойствам от остальных оксидов отличается оксид бериллия, который (как и сам металл) проявляет амфотерные свойства. Оксид бериллия не взаимодействует с водой, но реагирует с кислотами и щелочами, кислотными и основными оксидами:



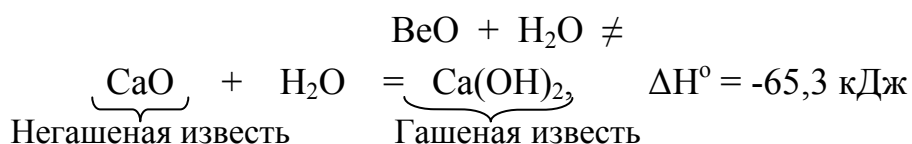
Оксиды s-элементов второй группы – твердые тугоплавкие вещества. Оксиды BeO и MgO используются в производстве огнеупорных материалов. Оксиды магния и кальция находят применение и в строительстве. Оксид магния используется в качестве лекарственного препарата. Например, основные свойства MgO и его нерастворимость в воде используются при повышенной кислотности желудочного сока:



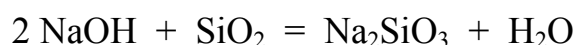
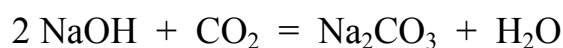
В основе стоматологического применения оксидов MgO и CaO лежит реакция образования малорастворимых фосфатов:



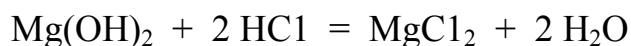
В ряду оксидов **BeO – MgO – CaO – SrO – BaO** химическая активность увеличивается.



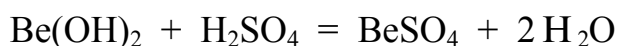
**Свойства гидроксидов.** Гидроксиды образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов с водой. Гидроксиды s-элементов первой группы (MeOH) – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (кроме LiOH), относятся к сильным основаниям, которые называются щелочами. Щелочи легко поглощают влагу из воздуха (расплываются на воздухе). Это свойство гидроксидов используется при высушивании веществ в эксикаторах (в эксикатор засыпается твердый гидроксид калия). Гидроксиды MeOH поглощают CO<sub>2</sub> из воздуха и разъедают стекло и фарфор:



Гидроксиды s-элементов второй группы Me(OH)<sub>2</sub> – более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Они также растворяются в кислотах:



Гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства:



Гидроксиды металлов второй группы при нагревании разлагаются:



В ряду:  $\text{Be(OH)}_2 - \text{Mg(OH)}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{Sr(OH)}_2 - \text{Ba(OH)}_2$   
Слабые основания
Сильные основания

основные свойства усиливаются.

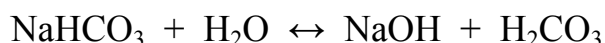
**Соли s-элементов.** Соли щелочных металлов (кроме лития), как правило, хорошо растворимы в воде. Соли щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Например, соли калия KCl, KNO<sub>3</sub>, KNO<sub>2</sub> применяются в качестве удобрений. Нитрат и нитрит калия используется в консервировании мяса. Пищевая промышленность не может обходиться без NaCl. Хлорид натрия в больших количествах используется для получения хлора и хлороводород-

ной кислоты, для производства соды и щелочей. Хлорид калия идет на производство калийных удобрений, карбоната и гидроксида калия.

Щелочные металлы с многоосновными кислотами способны образовывать как средние соли ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ), так и кислые соли ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Катионы щелочных металлов  $\text{Me}^+$ , имея устойчивую электронную конфигурацию, большой размер и маленький заряд ядра, не склонны к реакциям комплексообразования. Гидрокарбонат натрия используется при различных заболеваниях, связанных с повышенной кислотностью.  $\text{NaHCO}_3$  (питьевая сода) взаимодействует с кислыми продуктами ( $\text{HCl}$  желудочного сока или органические кислоты  $\text{RCOOH}$ ), образуя натриевые соли и диоксид углерода, который удаляется с выдыхаемым воздухом:

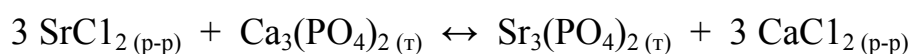


Использование  $\text{NaHCO}_3$  в качестве антисептического средства основано на том, что в результате гидролиза водный раствор этой соли имеет слабощелочную среду:



Многие соли элементов II-A группы малорастворимы в воде. Хорошо растворяются в воде галогениды s-элементов второй группы ( $\text{Me}\Gamma_2$ ), кроме фторидов. Хлорид кальция очень гигроскопичен, поэтому применяется для высушивания газов. Смесь  $\text{CaCl}_2$  со снегом позволяет получить температуру около  $-55^\circ\text{C}$ . Из сульфатов в воде хорошо растворяются сульфаты  $\text{BeSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ . Сульфат кальция относится к вяжущим веществам, применяемым в строительстве:  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – алебастр;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс.

Практически нерастворимы в воде фосфаты и карбонаты магния и щелочноземельных металлов. С ростом порядкового номера растворимость одноподобных солей уменьшается. Поэтому ионы стронция и бария, попадая в организм человека, могут замещать ионы кальция в костной ткани, вследствие этого повышается ломкость костей:

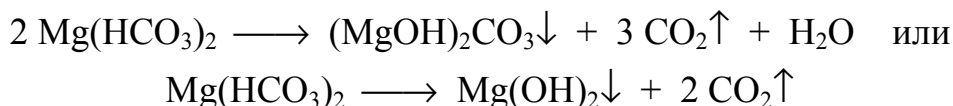


Гидрокарбонаты  $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$  металлов II-A группы известны только в растворах. Гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают временную или карбонатную жесткость воды ( $\text{Ж}_к$ ), которая легко устраняется кипяче-

нием. При кипячении гидрокарбонаты металлов разрушаются, образуя трудно растворимые вещества:



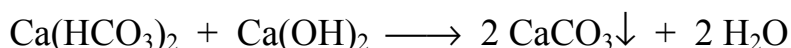
Разложение гидрокарбонатов магния может идти и другим путем за счет гидролиза солей:



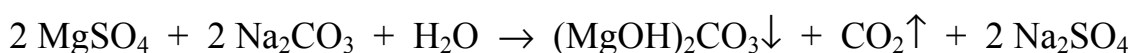
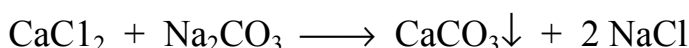
Постоянная или некарбонатная жесткость воды ( $J_{\text{нк}}$ ) обуславливается присутствием в воде сульфатов, хлоридов, нитратов и других растворимых солей кальция и магния:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и т. д.

Для устранения постоянной или общей жесткости воды к ней добавляются различные химические вещества (реагенты), которые осаждают ионы кальция и магния и тем самым смягчают воду.

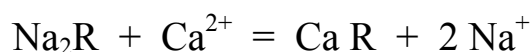
Карбонатную жесткость воды можно устранить добавлением к воде щелочи (обычно гидроксида кальция – гашеной извести):



При одновременном добавлении извести и соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – кальцинированная сода) можно избавиться и от карбонатной, и от некарбонатной жесткости. Это известково-содовый способ. Карбонатная жесткость устраняется известью, некарбонатная – содой:



Кроме того, для устранения жесткости воды используется ионообменный метод. Этот метод широко применяется в промышленности. Жесткость воды устраняют с помощью ионитов (ионообменных смол) – сложных веществ, способных связывать содержащиеся в воде ионы: катионы (катиониты) или анионы (аниониты). Жесткая вода, проходя через слой катионита, освобождается от ионов кальция и магния за счет обмена с катионитом на ионы натрия:





### 3.3. Лабораторная работа. Свойства некоторых s-элементов

**Цель работы.** *Опытным путем изучить свойства s-элементов и их соединений. Сравнить изменение свойств s-элементов в периоде и группе. Применять знания по общей химии для характеристики s-элементов и их соединений.*

**Опыт 1.** (Групповой опыт) *Восстановительные свойства натрия. Взаимодействие натрия с водой*

*Опыт проводить очень осторожно, не наклоняться над чашкой. В небольшую фарфоровую чашку или тигель налейте воду (примерно  $\frac{1}{2}$  объема). Возьмите пинцетом из керосина маленький кусочек натрия (размером с рисовое зерно или даже меньше) и поместите его в фарфоровую чашку, предварительно осушив его фильтровальной бумагой. Что наблюдается? Какой газ при этом выделяется? Какое вещество образуется в растворе?*

К раствору, получившемуся в чашке, добавьте соответствующий индикатор (какой?). Почему изменяется окраска раствора? Напишите уравнение реакции. Обратите внимание на внешний вид металлического натрия. Легко ли он режется скальпелем? Какой металл – натрий или калий – должен был бы реагировать с водой более активно? Почему?

**Опыт 2.** *Восстановительные свойства магния и кальция*

В одну пробирку налейте 2–3 мл воды, а в другую – такой же объем разбавленной хлороводородной (соляной) кислоты. В каждую пробирку опустите по кусочку магния. Что происходит в пробирках? Взаимодействует ли магний с холодной водой? Определите величину pH в пробирке с водой и магнием (универсальный индикатор или фенолфталеин). Что происходит при нагревании пробирки с водой на спиртовке? Какой газ выделяется при взаимодействии магния с соляной кислотой и водой? Составьте уравнения реакций.

Такие же опыты проведите с металлическим кальцием. Одинаково ли ведут себя эти металлы при взаимодействии с водой и кислотой? Как изменяется химическая активность металлов в группе (сравните Mg и Ca), в периоде (сравните Na и Mg)?

### **Опыт 3.** *Взаимодействие оксидов магния и кальция с водой*

В две пробирки налейте по 2–3 мл воды. В одну пробирку добавьте на кончике шпателя оксид магния, в другую – оксид кальция и перемешайте. Что наблюдается? К полученным растворам добавьте по 1–2 капли фенолфталеина. В какой пробирке окраска раствора должна быть более интенсивной? Почему? Составьте уравнения реакций. Запишите уравнение диссоциации полученных гидроксидов. Как называется в технике реакция взаимодействия оксида кальция с водой и как называется образовавшийся при этом продукт?

### **Опыт 4.** *Получение и свойства гидроксидов магния и кальция*

В одну пробирку налейте примерно 0,5 мл раствора любой соли магния, а в другую пробирку – соли кальция. В обе пробирки добавьте примерно такой же объем разбавленного раствора гидроксида натрия. Что происходит? Полученные растворы с осадком разделите на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель соляной кислоты, а в другую – избыток раствора щелочи. В обеих ли пробирках растворяется осадок? Каков химический характер полученных гидроксидов магния и кальция? Составьте уравнения реакций получения гидроксидов и их взаимодействия с кислотой.

### **Опыт 5.** *Свойства солей кальция и магния*

В две пробирки налейте примерно по 0,5 мл раствора соли магния. В первую пробирку прилейте примерно такой же объем сульфата натрия, во вторую – карбоната натрия. Что наблюдается? Аналогичные опыты проведите с раствором солей кальция. Обратите внимание на то, что при взаимодействии соли магния с карбонатом натрия образуется гидроксокарбонат магния, а соли кальция при взаимодействии с содой дают осадок карбоната кальция. Будут ли происходить какие-нибудь изменения, если пробирки с полученными карбонатами прокипятить? В пробирки с осадками прилейте несколько капель разбавленной соляной кислоты. Что происходит? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Что такое жесткость воды и как она влияет на свойства воды? Какие соли обуславливают жесткость воды? По какому признаку жесткость делится на временную и постоянную жесткость (или карбонатную и некарбонатную жесткость)?

### **Опыт 6. Получение и свойства карбоната и гидрокарбоната кальция**

В пробирку налейте 2–3 мл насыщенного раствора гидроксида кальция (известковой воды) и пропустите через этот раствор ток  $\text{CO}_2$  из аппарата Киппа в течение 2–3 минут. Что наблюдается? Что происходит при дальнейшем пропускании тока  $\text{CO}_2$  через раствор с образовавшимся осадком? Полученный раствор разлейте в две пробирки. Одну пробирку нагрейте, во вторую – добавьте несколько капель известковой воды. Объясните происходящие превращения. Составьте уравнения реакций.

### **Опыт 7. Гидролиз солей натрия**

В две пробирки налейте 2–3 мл дистиллированной воды. В одну пробирку внесите несколько кристалликов карбоната натрия, в другую – гидрокарбоната натрия. Перемешайте растворы и определите рН растворов с помощью универсального индикатора.

Вместо кристалликов солей можно использовать растворы солей, имеющиеся в лаборатории. Поместите каплю раствора соли на универсальную индикаторную бумажку. Определите характер среды в растворе исследуемой соли. Объясните, что происходит. Какая соль подвергается гидролизу в большей степени? Почему?

### **Опыт 8. Гидролиз солей кальция и магния**

В две пробирки налейте 2–3 мл дистиллированной воды и поместите в первую несколько кристалликов соли хлорида (или нитрата) магния, во вторую – соли кальция. Растворы перемешайте и определите характер среды в полученных растворах. Какая соль подвергается гидролизу в большей степени? Почему?

## **Контрольные вопросы и задачи**

1. Какая связь между химической активностью щелочных металлов и строением их атомов?
2. Как изменяются восстановительные свойства элементов I и II групп главных подгрупп в периоде и в подгруппе? С чем это связано?
3. Почему восстановительная способность щелочных металлов в водной среде не всегда соответствует изменениям их активности на воздухе?
4. Какой из гидроксидов щелочных металлов является наиболее слабым, а какой – наиболее сильным основанием? Почему?
5. В чем различие взаимодействия лития и натрия: а) с кислородом, б) с азотом? Напишите уравнения соответствующих реакций.

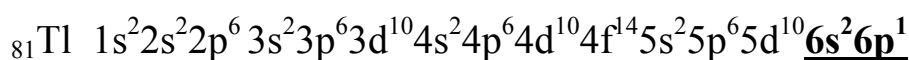
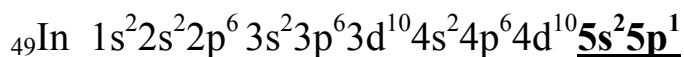
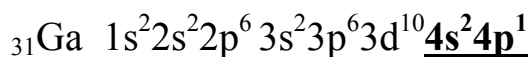
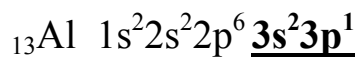
6. На чем основано применение пероксида натрия для регенерации воздуха в дыхательных аппаратах изолирующего типа?
7. Как изменяются свойства гидроксидов в ряду s-элементов II группы? К раствору, содержащему соль: а) кальция, б) бериллия добавили избыток раствора гидроксида калия. Во всех ли растворах появятся осадки? Напишите уравнения реакций.
8. Как из хлорида калия можно получить: металлический калий, гидроксид калия?
9. Что такое «негашеная известь», «гашеная известь», «известковая вода»?
10. Чем объясняется затвердевание известкового раствора на воздухе?
11. Объясните, почему при пропускании диоксида углерода через раствор хлорида или нитрата кальция осадок не выпадает, а при действии  $\text{CO}_2$  на известковую воду осадок выпадает?
12. Какие из приведенных газов:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  – будут поглощаться при пропускании их через раствор гидроксида натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций.
13. Какой будет характер среды в растворах солей:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaHCOO}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaI}_2$ ?
14. Какие соли обуславливают временную и постоянную жесткость воды?
15. Определите массовую долю примесей в техническом карбиде кальция, если при полном разложении 1,8 кг образца образовалось 560 л ацетилена (н.у.).
16. При электролизе 250 г 30 % раствора хлорида натрия выделилось 10 л водорода (н.у.). Определите, какая массовая доля хлорида натрия разложилась, и сколько грамм гидроксида натрия образовалось?
17. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:  $\text{Be} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{BeCl}_2 \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BeSO}_4$
18. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:  $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}$

#### **4. СВОЙСТВА P-ЭЛЕМЕНТОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

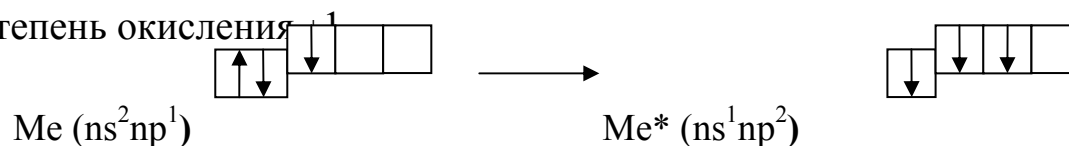
Элементы, расположенные в главных подгруппах III–VIII групп периодической таблицы, относятся к семейству p-элементов. Из семейства p-элементов, к металлам относятся: алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, сурьма и висмут. Эти элементы, по сравнению с s-элементами, имеют большее число валентных электронов и меньший радиус, и поэтому их металлические свойства выражены слабее. Рассмотрим свойства некоторых p-элементов.

#### 4.1. Металлы III группы главной подгруппы

К металлам главной подгруппы III-A группы относятся: алюминий, галлий, индий и таллий. Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана таким образом:  $ns^2np^1$ .



В нормальном состоянии все атомы на внешнем слое имеют только один неспаренный p-электрон. При очень незначительной затрате энергии один s-электрон переходит на p-подуровень. Затраты полностью компенсируются при образовании дополнительных химических связей. В таком состоянии все три валентных электрона являются неспаренными, поэтому характерной валентностью металлов является степень окисления +3 и валентность – три. С увеличением радиуса атома участие  $s^2$ -электронов в образовании связей уменьшается. Пара электронов  $6s^2$  наиболее устойчива, поэтому только таллий может быть одновалентен и может иметь степень окисления



В ряду металлов **Al – Ga – In – Tl** радиус в целом по группе увеличивается и, следовательно, металлические свойства элементов усиливаются (табл. 4). Среди p-элементов третьей группы алюминий и галлий проявляют амфотерные свойства. При переходе от Al к Ga радиус несколько уменьшается за счет d-сжатия (перед галлием расположены десять d-элементов), и поэтому у галлия металлические свойства выражены несколько слабее, чем у алюминия. А дальше от Ga к Tl снова идет усиление металлических свойств. Металлические свойства у p-элементов III группы выражены слабее, чем у соответствующих элементов II-A и I-A группы в связи с уменьшением радиуса в периоде и увеличением числа электронов на внешнем слое.

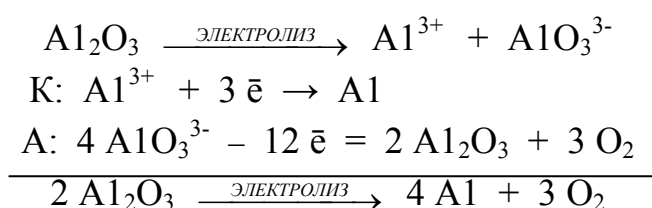
Некоторые свойства p-элементов III группы

Элемент	Валентные электроны	Температура, °C		Радиус, нм	Энергия ионизации E <sub>1</sub> , кДж/моль	Стандартный электродный потенциал, Me/Me <sup>3+</sup>	Степени окисления
		плавления	кипения				
Алюминий	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	660	2270	0,143	578	-1,66	+3
Галлий	4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	29,8	2237	0,122	579	-0,52	+3
Индий	5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	156,4	2109	0,162	558	-0,34	+3
Таллий	6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	304,5	1457	0,167	589	-0,335 +0,71	+1 +3

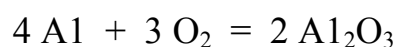
Наличие свободных d-орбиталей на внешнем энергетическом уровне у атомов металлов III-A группы сказывается на их способности образовывать комплексные соединения с координационными числами четыре и шесть. Металлы этой группы и их сплавы имеют большое значение для техники.

#### 4.1.1. Свойства алюминия

Алюминий – серебристо-белый металл, пластичный, легкий (2,7 г/см<sup>3</sup>), хорошо проводит электрический ток и тепло. Получают алюминий электролизом глинозема (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 950 °C в расплавленном криолите (Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]), так как оксид алюминия не проводит электрического тока.

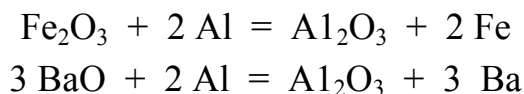


**Химические свойства алюминия.** Алюминий обладает сильнейшим сродством к кислороду, энтальпия образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равна -1675 кДж/моль, поэтому на воздухе металл быстро покрывается защитной оксидной пленкой. В мелко раздробленном состоянии алюминий горит с выделением большого количества тепла.

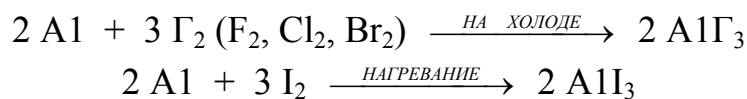


Алюминий – активный металл, но его активность понижена из-за плотной защитной пленки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на поверхности металла. Алюминий

является сильным восстановителем, поэтому восстанавливает многие металлы из оксидов, теплота образования, которых меньше, чем теплота образования оксида алюминия. Получение металлов из оксидов с помощью алюминия называется алюминотермией.



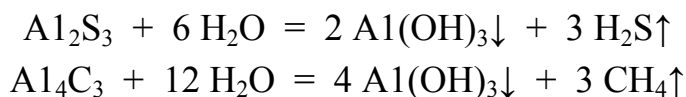
Алюминий легко взаимодействует со многими простыми и сложными веществами. Алюминий легко взаимодействует с галогенами: с фтором, хлором и бромом реакции протекают на холоде, с йодом – при нагревании:



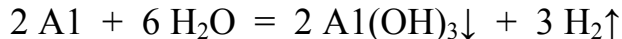
При нагревании протекают реакции и с другими неметаллами:



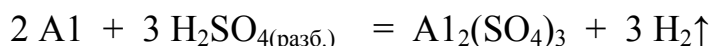
Сульфиды и карбиды алюминия разлагаются водой:



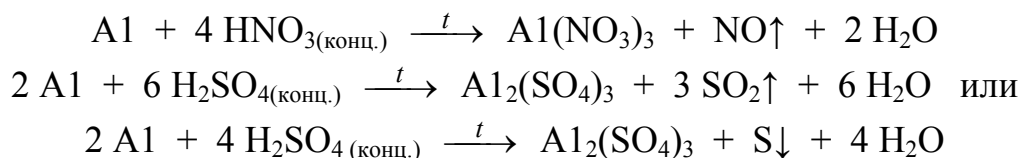
После удаления оксидной пленки алюминий взаимодействует с водой:



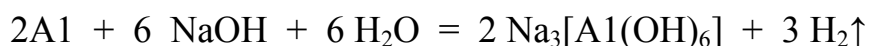
Поскольку алюминий проявляет амфотерные свойства, то он растворяется и в кислотах, и щелочах. Алюминий легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислоте:



На холоде алюминий не реагирует (пассивируется) с концентрированными серной и азотной кислотами. Эти кислоты быстро окисляют алюминий, образуя нерастворимую в кислотах модификацию оксида алюминия. Реакция с этими кислотами протекает при нагревании:



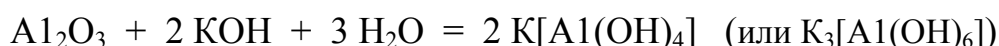
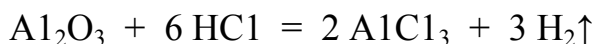
Как амфотерный металл, алюминий легко растворяется в растворах щелочей с образованием анионного комплекса:



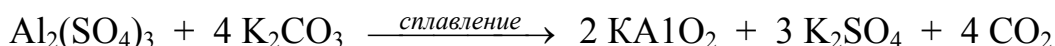
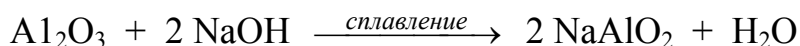
#### 4.1.2. Свойства соединений алюминия

**Свойства оксида и гидроксида алюминия.**  $Al_2O_3$  встречается в природе в виде корунда и его различных разновидностей: сапфира, рубина, аметиста, изумруда и т. д. Корунд (природный и искусственный) благодаря своей большой твердости используется как абразивный материал. Кроме того, его используют для получения огнеупорных масс.

Оксид алюминия – амфотерный оксид, нерастворимый в воде, растворимый в кислотах и щелочах:

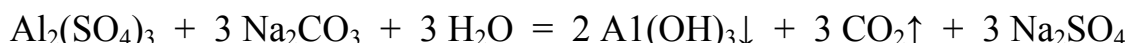
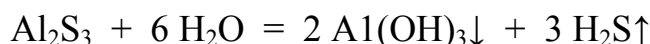
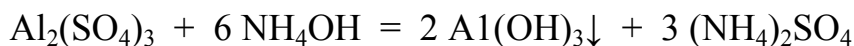


Для перевода  $Al_2O_3$  в растворимое состояние используют сплавление с различными веществами. Сплавляя оксид алюминия или соли алюминия со щелочами или карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, получают безводные алюминаты (метаалюминаты):

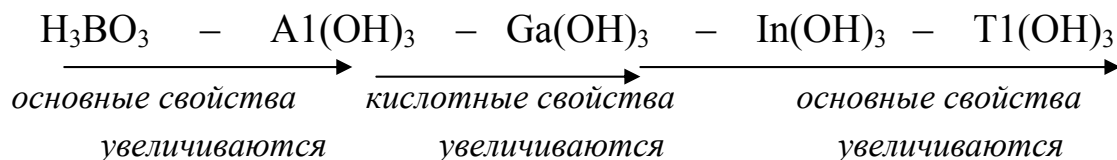


При сплавлении  $Al_2O_3$  с различными оксидами металлов получают драгоценные синтетические камни.

Гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  – амфотерное основание, получают его обработкой солей алюминия щелочами, аммиаком или гидролизом солей:



В ряду гидроксидов III-A группы основные свойства увеличиваются:



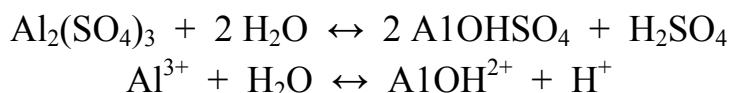
В присутствии избытка щелочи или кислоты  $Al(OH)_3$  растворяется с образованием гидроксокомплексов –  $K_3[Al(OH)_6]$  или аквакомплексов –  $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$ :



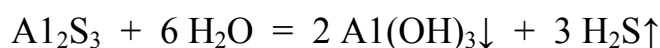
Благодаря своим адсорбционным свойствам  $Al(OH)_3$  используется для очистки воды, в хроматографическом анализе.



**Соли алюминия.** Большинство солей алюминия растворяется в воде (кроме  $\text{AlPO}_4$ ). Соли алюминия подвергаются гидролизу:

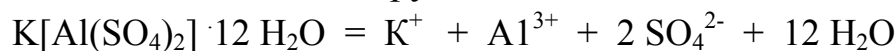


Поэтому соли алюминия, образованные слабыми кислотами ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CN})_3$ ) в водных растворах получить нельзя, за счет процесса гидролиза они полностью разлагаются водой:



Наиболее широкое применение имеют сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы –  $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Алюмокалиевые квасцы относятся к двойным солям, поэтому в водных растворах полностью диссоциируют на ионы:



Соли алюминия используют для очистки воды. Выделяющийся за счет гидролиза  $\text{Al}(\text{OH})_3$  захватывает взвешенные в воде частички, бактерии и т. д. Из галогенидов алюминия наибольшее применение имеет хлорид алюминия (часто применяется в качестве катализатора в различных органических синтезах и при переработке нефти).

### 4.1.3. Лабораторная работа. Свойства алюминия и его соединений

**Цель работы.** Изучить химические свойства алюминия и его соединений. Сравнить химическую активность алюминия с другими металлами. Применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений.

#### Опыт 1. Взаимодействие алюминия с водой

В пробирку налейте 2–3 мл дистиллированной воды и опустите кусочек алюминия, предварительно очищенного наждачной бумагой. Что происходит? Нагрейте содержимое пробирки над спиртовкой до кипения. Что изменилось? Составьте уравнение реакции. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

#### Опыт 2. Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами

В три пробирки налейте по 1–2 мл кислот с молярной концентрацией 2 моль/л (разбавленных): соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку алюминия. Что происходит? Во всех ли пробирках протекает реакция на холоде? Что является окислителем в раз-

бавленной серной или соляной кислоте? Какой ион является окислителем в азотной кислоте? Напишите уравнения реакций. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

**Опыт 3.** (Тяга!) *Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами*

В три пробирки налейте примерно по 0,5–1 мл концентрированных растворов соляной, серной и азотной кислот. В пробирки опустите по маленькому кусочку очищенного алюминия. Что происходит? С какой кислотой алюминий на холоде не реагирует? Почему? Если реакция не идет, то осторожно пробирки с растворами нагрейте на водяной бане. Как влияет нагревание на процесс протекания реакции? Напишите уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты. Учтите, что при нагревании серная кислота восстанавливается до свободной серы, а азотная кислота – в основном до диоксида азота.

**Опыт 4.** *Взаимодействие алюминия с раствором щелочи*

В пробирку налейте 1–2 мл разбавленного раствора гидроксида натрия и поместите в раствор небольшой кусочек алюминия. Что наблюдается? Сразу ли начинается выделение водорода? Составьте уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

**Опыт 5.** *Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия*

В две пробирки поместите по маленькому кусочку алюминия. Затем в одну пробирку добавьте 1–2 мл раствора сульфата меди(II), а в другую – столько же раствора хлорида меди(II). Отметьте различие протекания процесса в пробирках. В первой пробирке алюминий остается почти без изменения, во второй алюминий быстро покрывается налетом меди. Объясните полученные результаты. Напишите соответствующие уравнения реакций. Ион хлора является сильным активатором коррозии. Ионы хлора, адсорбируясь на поверхности алюминия, разрушают оксидную пленку, вследствие этого коррозия алюминия усиливается.

**Опыт 6.** *Получение и свойства гидроксида алюминия*

В пробирку поместите около 1 мл раствора соли алюминия и несколько капель разбавленного раствора гидроксида натрия до образования осадка гидроксида алюминия. Полученный осадок разделите на две пробирки. В одну пробирку к осадку добавьте несколько капель 2 н. раствора

соляной кислоты, в другую – 2 н. раствора гидроксида натрия. Что происходит в обеих пробирках? О каких свойствах гидроксида говорят эти реакции? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения всех реакций.

### **Опыт 7. Гидролиз солей алюминия**

А) В пробирку поместите примерно 0,5 мл раствора соли алюминия и с помощью универсального индикатора (или другого индикатора) определите характер среды в растворе соли. Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции гидролиза этой соли. Как можно уменьшить степень гидролиза соли?

Б) В пробирку налейте примерно 0,5–1 мл раствора соли алюминия и такой же объем раствора карбоната натрия. Объясните наблюдаемые явления. Образование, каких веществ в данной реакции обуславливает необратимый процесс гидролиза? Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме. Возможно, ли реакцией обмена в растворе получить карбонат или сульфид алюминия?

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Электронное строение атома алюминия и его свойства. Как изменяются свойства у элементов III-A группы? Почему?
2. Чем определяется большая коррозионная стойкость алюминия? Отношение алюминия к воде, кислотам и щелочам.
3. Алюминий растворили в соляной кислоте. Раствор разделили на две части. К одной из них прилили избыток раствора гидроксида калия, а к другой - избыток водного раствора аммиака. Будет ли отличаться содержимое пробирок? Составьте уравнения реакций.
4. Может ли растворяться алюминий в водном растворе карбоната натрия? Можно ли хранить кислые продукты в алюминиевой посуде? Почему?
5. Как объяснить некоторое уменьшение основных и усиление кислотных свойств гидроксидов при переходе от  $\text{Al}(\text{OH})_3$  к  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ? Какая соль будет гидролизаться в большей степени: а)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , б)  $\text{KAlO}_2$  или  $\text{KGaO}_2$ ?
6. Чем определяется возможность применения алюминия для восстановления других металлов из их оксидов?
7. Почему для осаждения гидроксида алюминия используют не щелочь, а раствор аммиака? Составьте уравнения соответствующих реакций.
8. Имеется смесь порошков железа, алюминия и меди массой 16 г. На половину

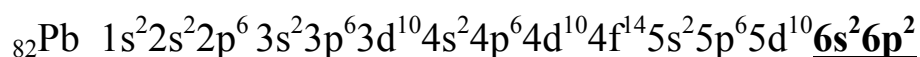
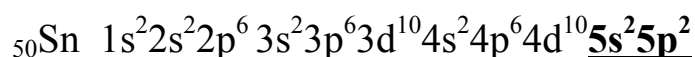
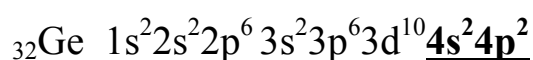
смеси действовали избытком раствора КОН, получив газ объемом 3,36 л (н.у.). К другой половине смеси добавили раствор соляной кислоты, выделился газ объемом 4,48 л (н.у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

9. Определите массу технического алюминия (массовая доля 98,4 %), который потребуется для алюминотермического получения ванадия массой 15,3 кг из оксида ванадия(V).
10. Написать уравнения реакций: а) металлический алюминий + щелочной раствор нитрата калия; б) нитрид алюминия + горячий раствор гидроксида калия; в) нитрат алюминия + раствор сульфида натрия; г) карбид алюминия + концентрированный раствор щелочи.
11. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:  $Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow K[Al(OH)_4] \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$ .

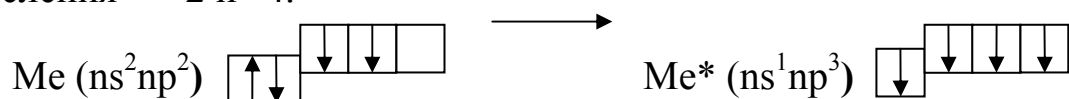
## 4.2. Металлы IV группы главной подгруппы

### 4.2.1. Металлы подгруппы германия

Из элементов главной подгруппы IV-A группы периодической системы углерод и кремний относятся к неметаллам, к металлам относятся германий, олово и свинец. Атомы этих металлов на последнем электронном уровне имеют по четыре электрона, а на предпоследнем энергетическом уровне – по восемнадцать электронов. Общая электронная формула валентного слоя электронов металлов данной подгруппы может быть записана как  $ns^2np^2$ .



В нормальном состоянии все атомы имеют на внешнем слое по два неспаренных p-электрона. При очень незначительной затрате энергии один s-электрон переходит на p-подуровень. В таком состоянии все четыре валентных электрона являются неспаренными, поэтому характерной валентностью металлов является валентность два и четыре, степень окисления – +2 и +4.



С увеличением порядкового номера у элементов IV-A группы радиусы атомов увеличиваются, в связи с этим уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность элементов, а металлические свойства увеличиваются (табл. 5).

Таблица 5

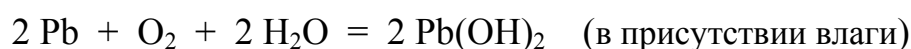
Некоторые свойства подгруппы германия

Элемент	Валентные электроны	Температура, °С		Радиус, нм	Энергия ионизации, E <sub>1</sub> , кДж/моль	Стандартный электродный потенциал, Me/Me <sup>3+</sup>	Степени окисления
		плавления	кипения				
Германий	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	937	2700	0,139	762	+0,25	(+2), +4
Олово	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	232	2200	0,158	709	-0,14	+2, +4
Свинец	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	327	1740	0,175	716	-0,13	+2, (+4)

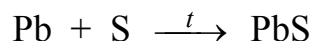
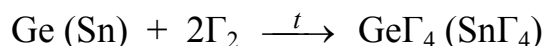
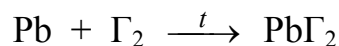
В ряду **Ge – Sn – Pb** с увеличением порядкового номера более устойчивой становится более низкая степень окисления, поэтому для германия более устойчива степень окисления +4, а для свинца – +2.

Германий, олово и свинец образуют соединения с ионными, ковалентными и координационными связями. Тенденция к образованию ковалентных связей уменьшается от германия к свинцу. Способность к отдаче электронов у этих элементов выражена слабее, чем у атомов металлов I–III групп, поэтому у элементов IV группы происходит уменьшение металлических свойств, эти металлы проявляют амфотерные свойства.

Металлы этой подгруппы – серебристо-белые, мягкие и низкоплавкие (кроме германия). В природе встречаются в полиметаллических рудах. Получают металлы восстановлением при нагревании их оксидов (GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>), сульфидов (GeS<sub>2</sub>, SnS), галогенидов (GeCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>) или электролитическим восстановлением. При обычной температуре германий и олово устойчивы по отношению к воздуху, а свинец покрывается на воздухе тонкой пленкой оксида и теряет металлический блеск:



При нагревании металлы подгруппы германия взаимодействуют со многими неметаллами:



В ряду напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий – после водорода, между медью и серебром.

Металлы подгруппы германия по-разному относятся к действию кислот (табл. 6).

Таблица 6

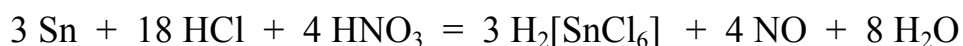
Взаимодействие металлов подгруппы германия с кислотами

Металл	Кислота	
	Разбавленная	Концентрированная
<b>Соляная кислота</b> (продукты взаимодействия)		
<b>Ge</b>	Не взаимодействует	Не взаимодействует
<b>Sn</b>	$\longrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (очень медленно)	$\xrightarrow{t} \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (довольно быстро)
<b>Pb</b>	$\longrightarrow \text{PbCl}_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ (реакция практически не идет за счет образования солевой пленки)	$\xrightarrow{t} \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2\uparrow$
<b>Серная кислота</b> (продукты взаимодействия)		
<b>Ge</b>	Не взаимодействует	$\xrightarrow{t} \text{Ge(SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{GeO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
<b>Sn</b>	$\longrightarrow \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ (медленно)	$\xrightarrow{t} \text{Sn(SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
<b>Pb</b>	$\longrightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ (реакция практически не идет за счет образования солевой пленки)	$\xrightarrow{t} \text{Pb(HSO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
<b>Азотная кислота</b> (продукты взаимодействия)		
<b>Ge</b>	$\longrightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 (\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{t} \text{H}_2\text{GeO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
<b>Sn</b>	$\longrightarrow \text{Sn(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{t} \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – $\beta$ -оловянная кислота
<b>Pb</b>	$\longrightarrow \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

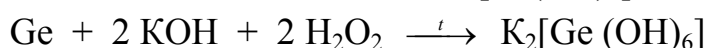
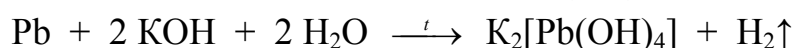
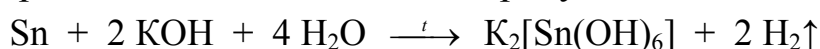
Металлический германий не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, а растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах. Реакция взаимодействия олова с кислотами зависит от концентрации и температуры кислоты. Взаимодействие свинца с кислотами зависит

от свойств продукта, который при этом образуется. Если продукт взаимодействия кислоты и свинца растворим в данной кислоте, то металл растворяется легко. Если образуется соединение труднорастворимое в данной кислоте, то реакция протекает только на поверхности металла. Свинец покрывается защитной солевой пленкой в разбавленных растворах соляной и серной кислот, т.е. свинец не будет растворяться в этих кислотах.

Самый лучший растворитель германия и олова – «царская водка», а свинца – разбавленная азотная кислота.

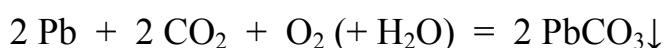


Концентрированные растворы щелочей растворяют олово и свинец, германий растворяется в щелочах только в присутствии окислителей:

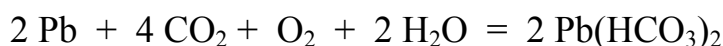


В воде германий и олово устойчивы, а свинец окисляется растворенным в ней кислородом. В зависимости от содержания  $\text{CO}_2$  в воде при окислении получают различные продукты:

а) в случае небольшого количества  $\text{CO}_2$  в воде в месте контакта он покрывается защитной пленкой  $\text{PbCO}_3$ :

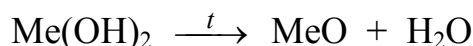


б) в случае высокого содержания  $\text{CO}_2$  в воде свинец корродирует, превращаясь в растворимый гидрокарбонат свинца:



Из-за того, что вода постепенно отравляется свинцом, свинцовые трубы для водопроводов не применяют, несмотря на низкую химическую активность свинца и довольно высокую коррозионную устойчивость свинца.

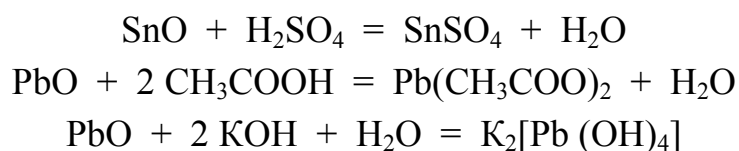
**Оксиды и гидроксиды металлов.** Металлы подгруппы германия образуют два типа оксидов  $\text{MeO}$  и  $\text{MeO}_2$ , практически не растворимых в воде. Оксиды  $\text{MeO}$  получают разложением гидроксидов ( $\text{GeO}$  и  $\text{SnO}$  в атмосфере азота):



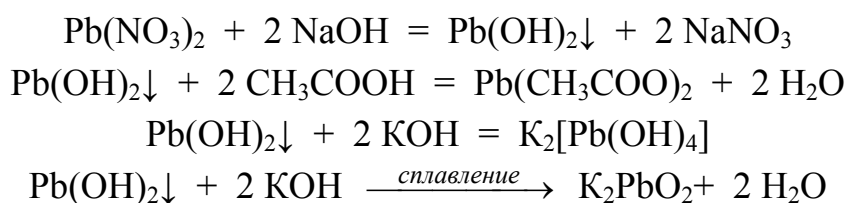
Оксид свинца можно получить разложением нитрата свинца:



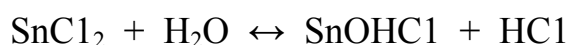
Оксиды  $\text{SnO}$  и  $\text{PbO}$  проявляют амфотерные свойства, растворяются в кислотах и щелочах:



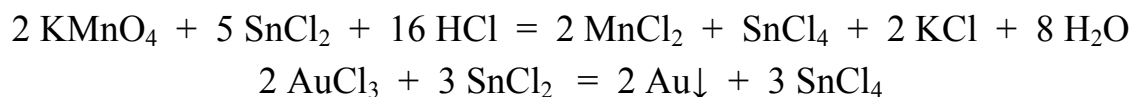
Гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_2$  получают действием на соли растворов щелочей. Эти гидроксиды проявляют амфотерные свойства, образуя соли (станниты или плюмбиты), которые в значительной степени подвергаются гидролизу:



В ряду  $\text{Ge}(\text{OH})_2 - \text{Sn}(\text{OH})_2 - \text{Pb}(\text{OH})_2$  основные свойства преобладают над кислотными свойствами, основные свойства в этом ряду усиливаются. Поэтому соли  $\text{Sn}^{2+}$  в большей степени подвергаются гидролизу, чем соли  $\text{Pb}^{2+}$ :



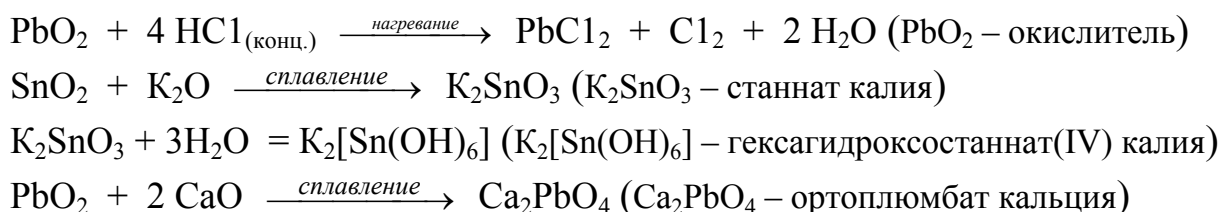
В ряду  $\text{Ge}^{+2} - \text{Sn}^{+2} - \text{Pb}^{+2}$  восстановительные свойства уменьшаются, так как у свинца наиболее устойчивая степень окисления +2, а у германия и олова наиболее устойчивая степень окисления +4. Поэтому соединения олова(II) часто используются в качестве восстановителей:



Окисление соединений свинца(II) до соединений свинца(IV) происходит лишь под действием сильных окислителей:



Оксиды металлов подгруппы германия типа  $\text{MeO}_2$  – амфотерные оксиды, у которых кислотные свойства преобладают над основными свойствами, поэтому они трудно растворяются в кислотах, легче взаимодействуют со щелочами или при сплавлении с основными оксидами:

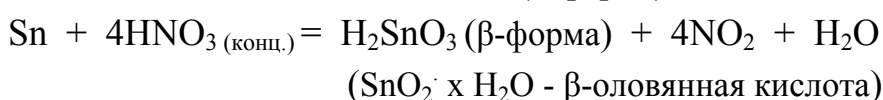
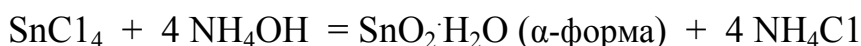


У гидроксидов  $\text{Me}(\text{OH})_4$  преобладают кислотные свойства, поэтому гидроксиды данного типа называют кислотами: германиевой, оловянной и

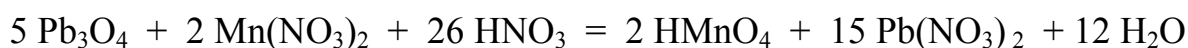
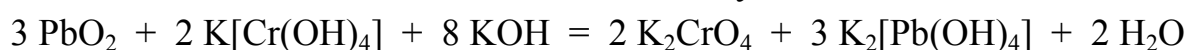


свинцовой. Кислоты существуют в двух формах  $\text{H}_2\text{MeO}_3$  (метаформа) и  $\text{H}_4\text{MeO}_4$  (ортоформа). В ряду  $\text{H}_2\text{GeO}_3 - \text{H}_2\text{SnO}_3 - \text{H}_2\text{PbO}_3$  кислотные свойства уменьшаются.

Гидроксид олова(IV) кроме того, существуют в двух формах:  $\alpha$ - и  $\beta$ -формах. Обе формы представляют собой белое коллоидное вещество.  $\alpha$ -форма плохо растворяется в воде, легче растворяется в разбавленных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и в щелочах.  $\beta$ -форма трудно растворяется в воде, в кислотах и щелочах.



В ряду  $\text{Ge}^{+4} - \text{Sn}^{+4} - \text{Pb}^{+4}$  окислительные свойства увеличиваются. Соединения свинца со степенью окисления +4 являются сильными окислителями. В качестве окислителя часто используют  $\text{PbO}_2$  или  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .



Соединение  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик) можно рассматривать как смешанный оксид ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ) или свинцовую соль ортосвинцовой кислоты ( $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ ) – ортоплюмбат свинца(II).

Все соединения свинца(II) ядовиты (особенно растворимые и особенно органические соединения). Для современной техники металлы этой группы и их сплавы имеют большое значение. Основную массу германия используют для изготовления электронных приборов. Оксид германия  $\text{GeO}_2$  применяют для изготовления прозрачных и сильно преломляющих оптических стекол.

Поскольку олово устойчиво по отношению к воздуху и воде, то его используют для покрытия других металлов (лужение). Олово входит в состав многих сплавов (бронза, баббиты). Оксид олова(IV) входит в состав эмалей и глазурей. Большое количество свинца идет на изготовление аккумуляторов, химической аппаратуры, оболочки кабелей. Так как свинец сильно поглощает гамма-лучи, то применяется для защиты от гамма-излучения при работе с радиоактивными веществами. Оксид свинца(II) используется для производства хрусталя, соли свинца  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbI}_2$  и сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  используются для производства красок.

#### 4.2.2. Лабораторная работа. Свойства металлов IV-А группы и их соединений

**Цель работы.** Изучить химические свойства металлов IV группы и их соединений. Применять знания по общей химии для характеристики металлов и их соединений.

##### Опыт 1. Отношение олова к кислотам

В три пробирки налейте по 0,5–1 мл разбавленных кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку олова. Что происходит?

Проделайте то же самое с концентрированными кислотами. Разбавленные кислоты аккуратно вылейте из пробирок и в пробирки с металлом налейте по 0,5–1 мл растворов этих же концентрированных кислот. Какие изменения произошли в пробирках? Зависят ли продукты реакции от концентрации кислоты? Составьте уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

##### Опыт 2. Отношение свинца к кислотам

В три пробирки налейте примерно по 0,5–1 мл разбавленных кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку свинца. Видны ли какие-нибудь признаки протекания реакций? Нагрейте пробирки на водяной бане. Во всех ли пробирках протекает реакция? Охладите пробирки. Затем в каждую пробирку добавьте по 2–3 капли раствора иодида калия KI. Взаимодействие ионов  $Pb^{2+}$  с ионами  $I^-$  используется как качественная реакция на ионы свинца. При этом образуется ярко-желтый осадок  $PbI_2$ . Во всех ли пробирках появился осадок желтый осадок  $PbI_2$ ?

Проделайте то же самое с концентрированными кислотами. В три пробирки с кусочками свинца налейте по 0,5–1 мл растворов этих же концентрированных кислот. В пробирки с концентрированными кислотами  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  раствор KI приливать не следует, так как в этом случае пойдет реакция между концентрированной кислотой и иодидом калия. Зависят ли продукты реакции от концентрации кислоты? Составьте уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

### **Опыт 3. Взаимодействие олова и свинца с растворами щелочей**

В одну пробирку поместите кусочек олова, в другую – свинца. В обе пробирки прилейте по 0,5–1 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 30 %. Пробирки слегка нагрейте на спиртовке. Что происходит? Составьте уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

### **Опыт 4. Получение гидроксидов металлов и их свойства**

#### **Опыт 4-1. Гидроксид олова и его свойства**

В пробирку налейте по 0,5–1 мл раствора соли олова(II) и добавьте несколько капель разбавленного раствора NaOH до образования осадка. Выпавший осадок разделите на 2 пробирки. В одну пробирку прибавьте несколько капель разбавленного раствора серной кислоты, в другую – несколько капель раствора щелочи. Что происходит? Составьте молекулярные и ионные уравнения всех реакций.

#### **Опыт 4-2. Гидроксид свинца и его свойства**

В пробирку налейте 0,5–1 мл соли свинца(II) и добавьте несколько капель разбавленного раствора NaOH до образования осадка. Выпавший осадок разделите на 2 пробирки. В одну пробирку прибавьте несколько капель разбавленного раствора азотной кислоты, в другую – несколько капель раствора щелочи. Что происходит? Составьте молекулярные и ионные уравнения всех реакций. Почему при растворении гидроксида свинца(II) в кислоте нельзя пользоваться соляной или серной кислотой?

### **Опыт 5. Гидролиз солей**

#### **Опыт 5-1. Гидролиз солей олова(II)**

В пробирку налейте 2–3 мл дистиллированной воды и добавьте несколько кристалликов соли хлорида олова(II). Раствор перемешайте и с помощью универсального индикатора определите характер среды в растворе соли. К прозрачному раствору добавьте еще немного воды (5–10 капель). Отметьте образование осадка гидроксохлорида олова(II). Каким образом можно уменьшить степень гидролиза этой соли? Проверьте свой вывод на опыте. Объясните влияние добавления воды и кислоты

на степень гидролиза соли. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза этой соли.

Опыт 5-2. Гидролиз солей свинца(II)

В пробирку поместите 2–3 кристаллика нитрата свинца(II) и добавьте примерно 1 мл воды (или используйте раствор соли, имеющийся в лаборатории). Перемешайте раствор до полного растворения соли. Определите характер среды в растворе с помощью универсального индикатора (или лакмуса).

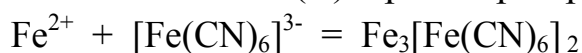
Раствор слегка нагрейте и добавьте к нему такой же объем раствора карбоната натрия. В пробирке образуется осадок карбоната гидроксосвинца(II) –  $(PbOH)_2CO_3$ . Как влияет добавление соды на процесс гидролиза соли свинца? В какой кислоте можно растворить полученную соль? Проверьте это на опыте. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза этой соли. Какая соль должна подвергаться гидролизу в большей степени: соль олова или соль свинца? Почему?

**Опыт 6.** *Окислительно-восстановительные свойства соединений олова и свинца*

Опыт 6-1. Восстановительные свойства соединений олова(II)

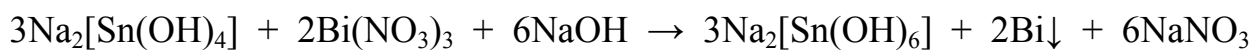
А) В две пробирки внесите по 2–3 капли раствора солей  $FeCl_3$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В обе пробирки добавьте немного (по 1–2 мл) воды. Отметьте окраску полученных растворов. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте 2–3 капли раствора хлорида олова(II). Как изменилась окраска раствора?

Комплексная соль  $K_3[Fe(CN)_6]$  используется как индикатор на ионы  $Fe^{2+}$ . В присутствии ионов железа(II) в растворе протекает реакция:



и появляется синее окрашивание. Составьте уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

Б) В пробирку поместите 2–3 капли раствора хлорида олова(II) и по каплям добавьте раствор щелочи до растворения, образовавшегося в начале осадка гидроксида олова(II). К полученному раствору  $Na_2[Sn(OH)_4]$  добавьте несколько капель раствора нитрата висмута(III) и перемешайте раствор. Образовавшийся вначале осадок  $Bi(OH)_3$  чернеет, так как  $Bi^{+3}$  восстанавливается до  $Bi^0$ , а станнит натрия окисляется и образуется станнат натрия:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Эта реакция используется как качественная реакция на ионы  $\text{Sn}^{2+}$ .

### Опыт 6-2. Окислительные свойства соединений свинца(IV)

В пробирку поместите несколько кристалликов  $\text{PbO}_2$  (на кончике шпателя). Затем в пробирку добавьте 5–10 капель 2 н. раствора азотной кислоты и 1–2 капли сульфата марганца(II). Содержимое пробирки осторожно нагрейте и затем дайте раствору отстояться. Отметьте окраску полученного раствора. Напишите уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Учтите, что реакция протекает с образованием марганцевой кислоты и соли свинца(II).

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Какую валентность и степень окисления может проявлять олово в соединениях? Почему? Отношение олова к воде, кислотам и щелочам.
2. Отношение свинца к воде, кислотам и щелочам. В какой кислоте свинец может раствориться практически полностью?
3. Почему металлическое олово растворяют обычно в концентрированной соляной кислоте, а свинец в азотной, хотя в ряду напряжений они занимают соседние места перед водородом?
4. Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства оксида свинца(II) и гидроксида олова(II).
5. К 200 г 5 % раствора нитрата свинца(II) прилили 50 г 4 % раствора сульфида натрия. На выпавший осадок подействовали избытком раствора перекиси водорода. Цвет осадка изменился (каким образом?). Напишите уравнения реакций и вычислите массу осадка.
6. Какое соединение марганца можно получить действием  $\text{PbO}_2$  на  $\text{MnO}_2$  в присутствии азотной кислоты? Почему в этой реакции менее удобно пользоваться серной кислотой?
7. При отравлениях для вывода свинца из организма применяется раствор сульфата натрия (~ 10 %). Каков принцип действия такого раствора?
8. Какая из солей в большей степени подвергается гидролизу а)  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ;  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ?
9. Какую массу свинца можно получить, проводя электролиз водного раствора нитрата свинца(II) массой 100 г. Массовая доля соли свинца в растворе равна 20 %. Какой объем газа (н.у.) выделится при электролизе с инертными электродами?

10. Закончить уравнения реакций: а)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{PbO}_2 + \dots$ ;

б)  $\text{SnCl}_2 + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} = \dots$

11. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

12. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SnSO}_4$

## 5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА D-ЭЛЕМЕНТОВ

В периодической системе d-элементы или переходные металлы расположены в побочных подгруппах (или Б подгруппах) всех восьми групп. На внешнем энергетическом уровне в атомах этих элементов находится один или два s-электрона (поэтому эти элементы проявляют свойства металлов) и идет заполнение d-подуровня предыдущего энергетического уровня. Поскольку на d-подуровне имеется только пять орбиталей, то в каждом периоде имеется десять d-элементов. Общую электронную формулу валентного слоя d-элементов можно выразить формулой:  $ns^2(n-1)d^{1-10}$ .

Наиболее устойчивыми состояниями для переходных металлов являются состояния: а) когда d-орбитали предпоследнего электронного уровня полностью заняты электронами (цинк, кадмий, ртуть); б) когда d-орбитали предпоследнего электронного уровня заполнены наполовину (т. е. содержат по одному электрону на каждой d-орбитали), как у марганца, технеция и рения.

При переходе одного s-электрона на d-орбиталь предыдущего энергетического уровня у металлов: Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au достигается более устойчивое электронное состояние. Поскольку энергии этих двух подуровней различаются незначительно, то переход s-электрона внешнего энергетического уровня на d-орбиталь предыдущего энергетического уровня происходит без больших затрат энергии.

В химических реакциях электроны d-орбиталей участвуют после того, как оказываются использованными s-электроны внешнего энергетического уровня. В образовании связей могут участвовать все или только часть d-электронов предпоследнего энергетического уровня, поэтому образуются соединения с различной валентностью или степенью окисления (кроме d-элементов II и III групп).

У d-элементов одного периода изменяется число d-электронов, следовательно, изменяются физические и химические свойства элементов, расположенных в одном периоде. У d-элементов, расположенных в одной

группе периодической системы с увеличением числа электронных слоев увеличивается радиус и также происходит изменение свойств. Особенностью d-элементов одной группы является медленное возрастание атомного радиуса с возрастанием порядкового номера элемента и с увеличением общего числа электронов. Свойства d-элементов пятого и шестого периода близки по своим свойствам, так как (за счет f-сжатия у элементов шестого периода) радиусы этих элементов по величине примерно одинаковы.

Особенностями электронного строения d-элементов обусловлены и их свойства:

- а) большое разнообразие проявляемых валентностей и степеней окисления;*
- б) способность образовывать различные комплексные соединения.*

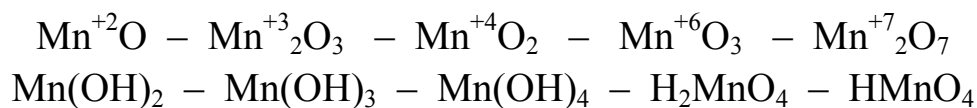
### **5.1. Физические и химические свойства d-элементов**

Физические свойства переходных металлов зависят от электронного строения, от числа неспаренных d-электронов, которые могут участвовать в образовании связей. Металлы, у которых по 3–4 неспаренных d-электрона (элементы V–VI групп), имеют максимальную температуру плавления и кипения. Переходные металлы, имеющие на внешнем s-подуровне один электрон, как правило, имеют более высокую электрическую проводимость (Cr, Mo и особенно Cu, Ag, Au). Элементы III-B группы, имеющие всего один d-электрон, по своим свойствам близки к соседним щелочноземельным металлам, а металлы II-B группы с полностью заполненным d-подуровнем близки по свойствам к соседним p-элементам.

**Химические свойства.** С увеличением порядкового номера в побочных подгруппах металлические свойства элементов уменьшаются. Все d-элементы являются восстановителями. Восстановительная способность в растворах в пределах периода уменьшается. Наиболее сильными восстановителями являются металлы III-B группы. У большинства d-элементов образуются защитные оксидные пленки, вызывающие их пассивацию и предохраняющие их от коррозии. Наиболее склонны к пассивации металлы IV–VI групп. Элементы III и II-B групп (кроме ртути) легко взаимодействуют с разбавленными кислотами, а лантан взаимодействует и с водой. Не взаимодействуют с разбавленными кислотами металлы I-B группы, ртуть и платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Общим свойством d-элементов является способность образовывать соединения, в которых они проявляют различные степени окисления (кроме d-элементов II группы: цинка и кадмия). Поэтому для большинства d-элементов характерны окислительно-восстановительные реакции. Строение и свойства соединений d-элементов зависят от степени окисления металла. Переходные металлы, проявляющие переменную валентность, в низшей степени окисления с сильными окислителями образуют соединения, как правило, ионного типа с основными или амфотерными свойствами. Большинство соединений d-элементов с низшей степенью окисления проявляют восстановительные свойства. Соединения d-элементов со слабыми окислителями (N, B, C, H, S, Si) являются металлоподобными веществами, обладающими электрической проводимостью, некоторые из них обладают сверхпроводимостью при низких температурах. Для соединений d-элементов в которых металл находится в высшей степени окисления, характерны кислотные и окислительные свойства, при этом они образуют полярные ковалентные химические связи.

С увеличением степени окисления в соединениях d-элементов усиливаются кислотные и окислительные свойства:



*Кислотные свойства усиливаются, основные свойства уменьшаются*

*Окислительные свойства усиливаются, восстановительные уменьшаются*

Так как атомы d-элементов и их ионы имеют большое число вакантных орбиталей на внешнем (s- и p-орбитали) и предвнешнем (d- и у многих f-орбитали) энергетическом уровне и относительно большой радиус, то для них характерны реакции комплексообразования.

При этом d-элементы могут образовывать комплексные соединения различных типов:

- а) *нейтральные комплексы*  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  или  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ;
- б) *катионные комплексы*  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;
- в) *анионные комплексы*  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  или  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ .

Прочность комплексов с одинаковыми лигандами возрастает с увеличением заряда иона металла и уменьшением его радиуса.

Так как переходные металлы и их ионы имеют неспаренные электроны, способные при поглощении световой энергии переходить с основных энергетических уровней и подуровней на более высокие уровни (в возбуж-

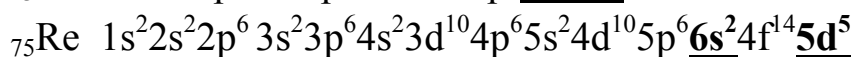
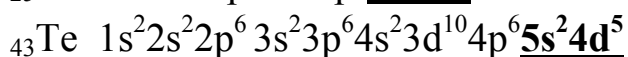
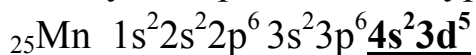


денное состояние), то большинство ионов металлов и их соединений окрашены. Окраска зависит от разности энергии основного и возбужденного состояний и длин поглощаемого света. Многие d-элементы, особенно металлы VIII и I групп используются в качестве катализаторов для различных реакций.

Рассмотрим свойства некоторых d-элементов и их соединений.

## 6. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МАРГАНЦА

К подгруппе марганца относятся d-элементы: марганец, технеций и рений. Они находятся в VII-B группе периодической системы. Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана таким образом  $(n-1)d^5ns^2$ , валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням.



В нормальном состоянии все атомы имеют на внешнем слое два электрона, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. Общее число валентных электронов равно семи, равно номеру группы и числу валентных электронов для элементов главной подгруппы. В отличие от элементов главной подгруппы VII-A группы, d-элементы образуют связи за счет орбиталей внешнего и предвнешнего слоев.

Марганец, технеций и рений относятся к тяжелым металлам, в виде простых веществ представляют собой типичные блестящие металлы с высокой температурой плавления, увеличивающейся от марганца к рению.

Эти элементы в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления (2, 3, 4, 6, 7). Для марганца наиболее устойчивы степени окисления: +2, +4, +7, а для технеция и рения – +7. В соединениях с низшей степенью окисления элементы проявляют металлические свойства, в соединениях с высшей степенью окисления проявляется неметаллический характер элемента и кислотные свойства его соединений, при этом проявляется способность образовывать ковалентные связи. Металлические свойства и химическая активность металлов в ряду **Mn – Tc – Re** понижается (табл. 7). Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Технеций и рений имеют близкие атомные

и ионные радиусы, поэтому по свойствам они ближе друг другу, чем к марганцу.

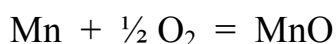
Таблица 7

Некоторые свойства элементов подгруппы марганца

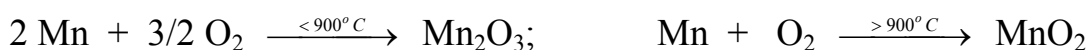
Элемент	Валентные электроны	Радиус, нм		Температура плавления, °С	Энергия ионизации E <sub>1</sub> , кДж/моль	Плотность металла, г/см <sup>3</sup>	Стандартный электродный потенциал, Ме/Ме <sup>3+</sup>	ОЭО
		Атомный	Ионный Ме <sup>+7</sup>					
Марганец	4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	0,128	0,046	1245	715	7,44	-1,18 (+2)	1,5
Технеций	5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	0,136	0,056	2200	699	11,49	+0,47 (+7)	1,9
Рений	6s <sup>2</sup> 5d <sup>5</sup>	0,138	0,056	3190	761	21,09	+0,37 (+7)	1,9

В природе марганец встречается в виде различных соединений, рений встречается и в свободном состоянии, и в виде соединений.

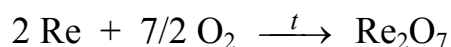
Марганец легко окисляется кислородом воздуха, однако образующаяся на его поверхности оксидная пленка препятствует его дальнейшему окислению:



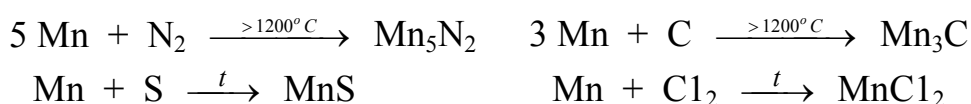
В атмосфере кислорода марганец сгорает с образованием оксидов, состав которых зависит от температуры:



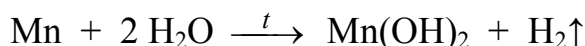
Рений на воздухе или в токе кислорода при нагревании окисляется с образованием оксида рения(VII):



В порошкообразном состоянии и при нагревании марганец может взаимодействовать с такими неметаллами как: S, N<sub>2</sub>, P, C, Si, и галогенами:

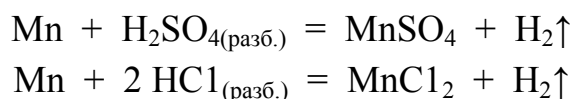


Порошкообразный марганец при нагревании разлагает воду:

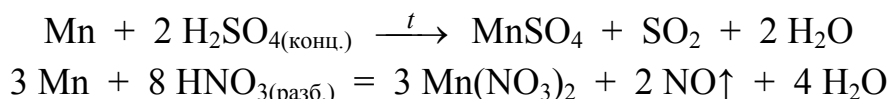


С разбавленными кислотами (которые не проявляют окислительных свойств за счет аниона) взаимодействует только марганец, так как он в электрохи-

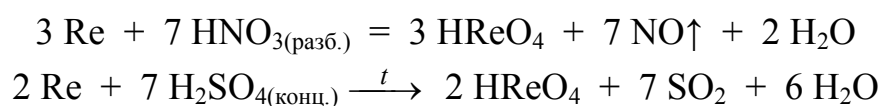
мическом ряду металлов стоит до водорода ( $\varphi^\circ = -1,18 \text{ В}$ ) и довольно активен.



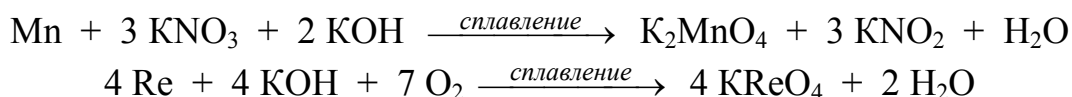
В холодных концентрированных азотной и серной кислотах металлический марганец, технеций и рений пассивируются. Реакция с этими кислотами протекает при нагревании:



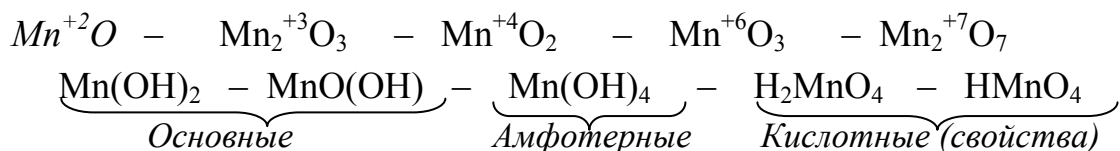
Технеций и рений взаимодействуют только с кислотами-окислителями:



Со щелочами металлы подгруппы марганца не взаимодействуют, но в щелочных расплавах в присутствии окислителей реакция может протекать:

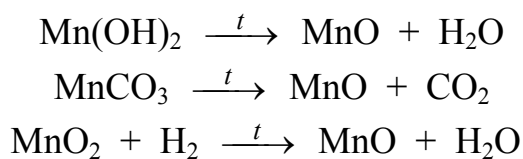


**Кислородсодержащие соединения марганца.** С кислородом марганец образует ряд оксидов:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  – смешанный оксид  $\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ . В зависимости от степени окисления марганца изменяются свойства и характер оксидов и соответствующих им гидроксидов. С увеличением степени окисления марганца кислотные свойства соединений усиливаются, а основные свойства – уменьшаются. Соединения марганца(II) и марганца(III) проявляют основные свойства, марганца(IV) – амфотерные свойства, марганца(VI) и марганца(VII) – кислотные свойства.

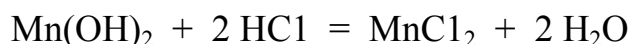


**Соединения марганца(II).** Двухвалентное состояние марганца считается одним из самых устойчивых, поэтому существуют довольно большое число соединений марганца(II). Оксид марганца(II) представляет собой кристаллы серо-зеленого цвета, обладает полупроводниковыми свойствами. Получают его прокаливанием гидроксида марганца(II) или карбоната

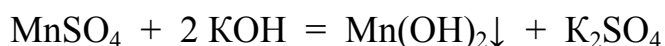
марганца, а также восстановлением оксидов с более высокой степенью окисления:



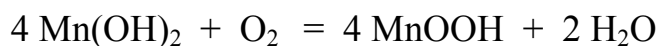
Оксид марганца(II) и соответствующий ему гидроксид  $\text{Mn(OH)}_2$  обладают основными свойствами, легко растворяются в кислотах:



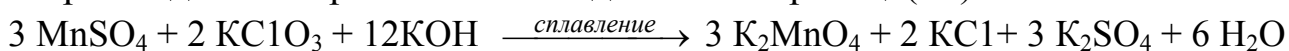
Оксид  $\text{MnO}$  не растворяется в воде, поэтому гидроксид  $\text{Mn(OH)}_2$  получают косвенным путем:



Соединение  $\text{Mn(OH)}_2$  студнеобразный белый осадок, плохо растворимый в воде, на воздухе быстро темнеет, окисляясь в бурый  $\text{Mn(OH)}_4$  или  $\text{MnOOH}$ :



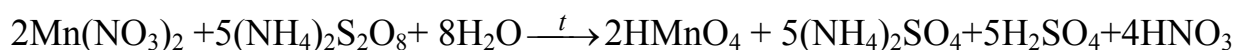
При действии окислителей производные марганца(II) проявляют восстановительные свойства. Продукты окисления  $\text{Mn(II)}$  зависят от характера среды и силы окислителя. В сильнощелочной среде окисление сопровождается образованием соединений марганца(VI):



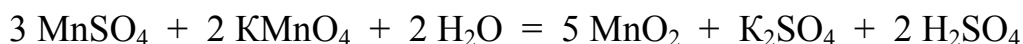
В кислой среде сильные окислители переводят соединения марганца(II) в соединения марганца(VII):



Для окисления катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде можно использовать персульфат аммония или калия при каталитическом действии иона  $\text{Ag}^+$ . Эта реакция используется в количественном и качественном анализе, в растворе появляется розовое окрашивание в результате образования иона  $\text{MnO}_4^-$ .

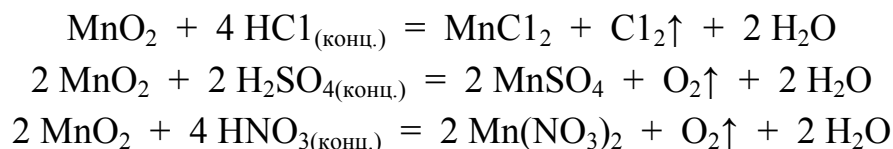


В нейтральной и слабощелочной среде образуются соединения марганца(IV):

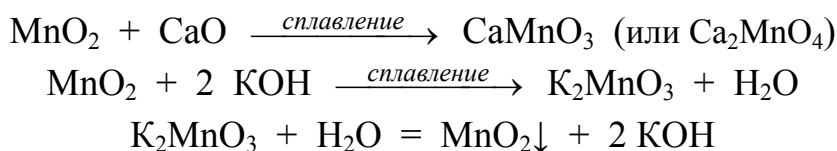


Для технеция и рения соединения со степенью окисления +2 не характерны.

**Соединения марганца(IV).** Наиболее устойчивыми соединениями марганца(IV) являются диоксид  $\text{MnO}_2$  и дисульфид  $\text{MnS}_2$ , которые встречаются в природе в виде минералов. Диоксид марганца – амфотерный оксид, однако и кислотные, и основные свойства его выражены крайне слабо. В воде он практически нерастворим. С сильными кислотами  $\text{MnO}_2$  проявляет свойства основного оксида, образуя первоначально соли марганца(IV), которые очень неустойчивы, легко восстанавливаются до соединений марганца(II):



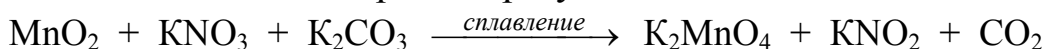
При сплавлении с основными оксидами или щелочами проявляет слабые свойства кислотного оксида, образуя соли (манганиты) – производные гипотетических кислот  $\text{H}_2\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$ , которые легко гидролизуются:



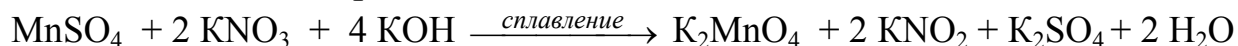
Соединения марганца(IV) обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами, поскольку +4 – это промежуточная устойчивая степень окисления марганца. В технике и лабораторной практике  $\text{MnO}_2$  используется как дешевый и довольно сильный окислитель ( $E^\circ \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} = +1,23 \text{ В}$ ), реакции восстановления марганца(IV) могут протекать в разных средах:

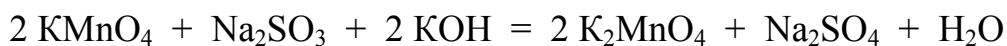


Диоксид марганца обладает также и восстановительными свойствами ( $E^\circ \text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2 = +0,60 \text{ В}$ ), которые заметно проявляются в щелочной среде или в щелочных расплавах солей в присутствии окислителей. В результате окисления  $\text{MnO}_2$  в щелочной среде образуются соли – манганаты:

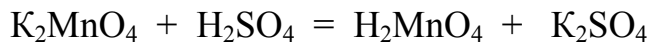


**Соединения марганца(VI).** Соединения марганца(VI) неустойчивы, поэтому известно относительно небольшое число соединений шестивалентного марганца. Соединения марганца(VI) образуются при сплавлении соединений марганца(II) или  $\text{MnO}_2$  с окислительно-щелочной смесью ( $\text{KClO}_3 + \text{KOH}$ ;  $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ ;  $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или в сильно щелочной среде при взаимодействии перманганата калия и восстановителя:

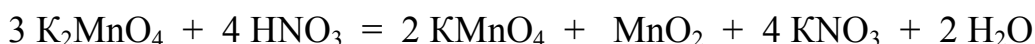




Производные марганца(VI) существуют в водных растворах только при большом избытке щелочи, растворы солей марганца(VI) окрашены в зеленый цвет. При подкислении раствора манганата калия образуется марганцовистая кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , которая неустойчива и быстро разлагается:



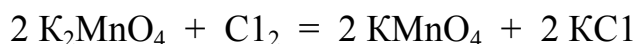
Соли марганцовистой кислоты легко гидролизуются и разлагаются под действием кислот или при нагревании:



Соединения марганца(VI) довольно сильные окислители, продукты восстановления соединений марганца(VI) зависят от характера среды:



При действии сильных окислителей соединения марганца(VI) проявляют восстановительные свойства (манганат калия превращается в перманганат калия):



**Соединения марганца(VII).** Устойчивых соединений марганца(VII) известно довольно небольшое число. К ним относятся: оксид марганца(VII), марганцовая кислота  $\text{HMnO}_4$  и ее соли (перманганаты).

Оксоанион  $\text{MnO}_4^-$ , который в водных растворах имеет фиолетово-малиновую окраску, более устойчив по сравнению оксоанионом  $\text{MnO}_4^{2-}$  зеленого цвета. Анион  $\text{MnO}_4^-$  при добавлении щелочи к его раствору превращается в зеленый анион  $\text{MnO}_4^{2-}$ . При подкислении полученного раствора вновь появляется малиновая окраска раствора, следовательно, вновь образуется ион  $\text{MnO}_4^-$ . За эту способность анион  $\text{MnO}_4^-$  называют «химическим хамелеоном»

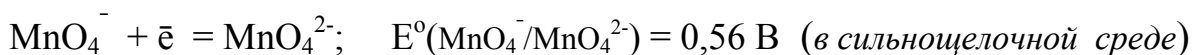
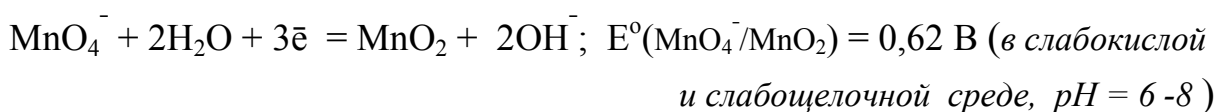


Марганцовая кислота  $\text{HMnO}_4$  существует только в водных растворах, разбавленные растворы довольно устойчивы.

Соли марганцовой кислоты – перманганаты – кристаллические вещества темно-фиолетового цвета, довольно устойчивые соединения, хорошо

растворимые в воде. Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  представляет собой почти черные блестящие кристаллы.

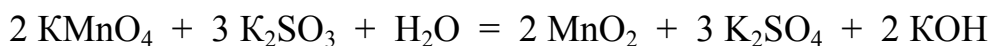
В водных растворах перманганаты являются сильными окислителями. В качестве окислителя чаще всего используется перманганат калия. Раствор  $\text{KMnO}_4$  в воде имеет малиновую или фиолетовую окраску (в зависимости от концентрации раствора). В водных растворах продукты восстановления  $\text{KMnO}_4$  и окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона зависят от характера среды. С увеличением pH раствора окислительные свойства перманганата калия ослабевают.



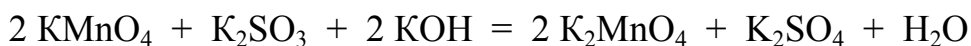
В кислой среде перманганат-ион обладает наиболее высоким окислительно-восстановительным потенциалом, и поэтому чаще всего при проведении окислительно-восстановительных реакций процесс проводят в кислой среде. В кислой среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до солей  $\text{Mn(II)}$ , окисляя при этом большое число разнообразных соединений (*раствор при этом обесцвечивается*):



В нейтральной среде и слабощелочных растворах  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{MnO}_2$  (*образуется бурый осадок*):



В сильнощелочной среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до соединений марганца(VI) (*раствор окрашивается в зеленый цвет*):



Главным потребителем марганца является металлургическая промышленность, для производства различных сплавов. Окислительные свойства водного раствора перманганата калия используют для обезвреживания токсичных органических веществ. В результате окисления образуются менее токсичные продукты. Высокую окислительную способность  $\text{KMnO}_4$  используют в экологии для оценки загрязнения сточных вод для

определения содержания различных восстановителей. В медицине используют водные растворы перманганата калия с массовой долей от 0,01 до 5 %, которые обладают антисептическими свойствами. Раствор  $\text{KMnO}_4$  с массовой долей 5 % применяют в качестве кровоостанавливающего средства. Для лечения малокровия используют сульфат и хлорид марганца(II). Диоксид марганца находит широкое применение в качестве компонента активной массы электродов гальванических элементов, как окислитель, адсорбент и катализатор.

### **6.1. Лабораторная работа. Свойства марганца и его соединений**

**Цель работы.** *Изучить химические свойства марганца и его соединений. Установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений марганца от степени окисления. Применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений.*

#### **Опыт 1. Взаимодействие марганца с кислотами**

В три пробирки внесите по 0,5 мл растворов кислот: в первую разбавленной соляной, во вторую – разбавленной азотной, в третью – концентрированной серной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку марганца или немного порошка марганца. Что происходит? Какие газы выделяются при этом? Будет ли растворяться марганец в разбавленной серной кислоте? Проверьте это на опыте. Напишите уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

#### **Опыт 2. Восстановление соли марганца(II) алюминием**

Налейте в пробирку примерно 1 мл раствора соли марганца(II) и опустите в нее кусочек алюминиевой фольги. Что происходит. Напишите уравнение протекающей реакции.

#### **Опыт 3. Получение гидроксида марганца(II) и его свойства**

В пробирку налейте около 0,5–1 мл раствора соли марганца(II) и добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия до образования осадка. Полученный осадок разделите на три пробирки. В первой пробирке размешайте осадок стеклянной палочкой и оставьте стоять его на воздухе. Во вторую пробирку прилейте несколько капель соляной кислоты, а



в третью – раствора щелочи. Что происходит в каждом случае. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

**Опыт 4.** *Получение малорастворимых солей марганца(II)*

В три пробирки внесите по 0,5 мл раствора соли марганца(II). В первую пробирку добавьте такой же объем раствора хромата калия, во вторую – карбоната натрия, в третью – сульфида натрия (или аммония). Отметьте цвет образовавшихся осадков. Раствор с осадком сульфида марганца(II) размешайте стеклянной палочкой. Как изменяется цвет осадка? Добавьте к каждому осадку несколько капель раствора соляной или серной кислоты. Что происходит после добавления кислоты? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

**Опыт 5.** *Восстановительные свойства соединений марганца(II). Окисление соли марганца(II) хлором или пероксидом водорода*

К 0,5 мл раствора соли марганца(II) добавьте 2–3 капли раствора щелочи и 4–5 капель хлорной воды (или 3–5 капель пероксида водорода). Отметьте изменение цвета осадка, вследствие образования оксида марганца(IV). Напишите уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

**Опыт 6.** *Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца(IV)*

Тяга! В пробирку внесите примерно 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и добавьте к кислоте несколько кристалликов оксида марганца(IV). Слегка подогрейте содержимое пробирки. По цвету и запаху определите, какой газ выделяется. Над пробиркой подержите фильтровальную бумажку, смоченную раствором иодида калия. Какие изменения происходят на фильтровальной бумаге? О чем это говорит? Напишите уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

**Опыт 7.** *Окислительные свойства соединений марганца(VII). Влияние рН среды на характер восстановления перманганата калия*

В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – 3–4 капли 20 % или 30 % раствора гидрокси-

да натрия. Во все три пробирки добавьте несколько кристалликов сульфата натрия (или нитрита натрия) и растворы перемешайте.

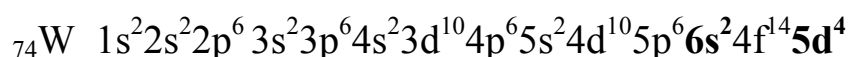
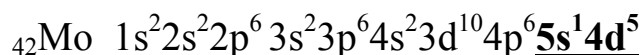
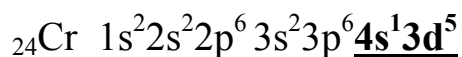
Каким образом изменилась окраска растворов в пробирках? Почему растворы имеют разную окраску? Напишите уравнения реакций и на основании электронно-ионных уравнений расставьте коэффициенты. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажите возможность протекания этих реакций. Зависит ли величина окислительно-восстановительного потенциала перманганат-иона от характера среды?

### Контрольные вопросы и задачи

1. Напишите электронные формулы атомов марганца и его аналогов. Укажите сходство и различие в их строении. Как это сказывается на их свойствах?
2. Как изменяется устойчивость высоких и низких степеней окисления от Mn к Re и как это сказывается на свойствах их соединений? Различаются ли по составу оксиды, образующиеся при прокаливании на воздухе марганца и рения?
3. Укажите сходство и различие в строении атомов седьмой группы главной и побочной подгруппы на примере марганца и хлора. Каким образом это сказывается на их свойствах?
4. Какое соединение марганца можно получить действием  $PbO_2$  на  $MnO_2$  в присутствии азотной кислоты? Почему в этой реакции менее удобно пользоваться серной кислотой?
5. Что образуется: а) при нагревании диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой; б) при сплавлении  $MnO_2$  с гидроксидом натрия и нитратом натрия? Какие свойства проявляет  $MnO_2$  в этих реакциях?
6. Какое соединение марганца зеленого цвета можно получить сплавлением  $MnO_2$ , со смесью KOH и  $KClO_3$ ? Почему и как изменится окраска полученного соединения после обработки его хлором?
7. По каким внешним признакам можно определить, в какой среде проходила реакция восстановления  $KMnO_4$ ? Приведите примеры таких реакций и напишите их уравнения. Чему равна молярная масса эквивалента  $KMnO_4$  в каждом из этих случаев?
8. Чему равна масса калийной селитры, которая расходуется на получение манганата калия из технического диоксида марганца массой 4,35 кг, содержащего 12 % примесей?
9. Закончить уравнения реакций:  $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = \dots$ ;  
 $MnO_2 + NaNO_3 + NaOH = \dots$ ;  
 $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = H_3PO_4 + \dots$ ;

## 7. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА

К подгруппе хрома относятся d-элементы: хром, молибден и вольфрам. Они находятся в VI-Б группе периодической системы. Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана таким образом  $(n-1)d^4ns^2$  или  $(n-1)d^5ns^1$ , валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням.



В нормальном состоянии хром и молибден имеют на внешнем слое один электрон (за счет провала электрона), а вольфрам – два, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. Общее число валентных электронов равно шести, равно номеру группы и числу валентных электронов для элементов главной подгруппы. В отличие от элементов главной подгруппы VI группы, d-элементы образуют связи за счет орбиталей внешнего и предвнешнего слоев. Хром, молибден и вольфрам относятся к тяжелым металлам. В виде простых веществ они представляют собой блестящие серебристо-белые металлы с высокой температурой плавления, увеличивающейся от хрома к вольфраму (табл.8).

Таблица 8

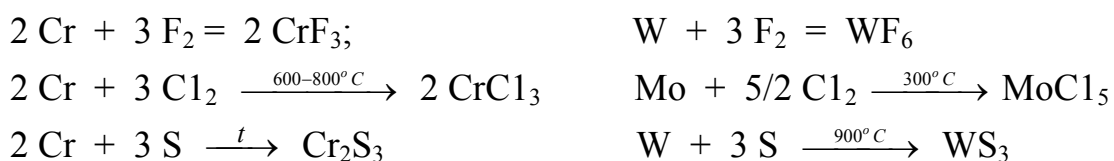
Некоторые свойства элементов подгруппы марганца

Элемент	Валентные электроны	Радиус, нм		Температура плавления, °С	Энергия ионизации $E_1$ , кДж/моль	Плотность металла, г/см <sup>3</sup>	Стандартный электродный потенциал, Ме/Ме <sup>3+</sup>	ОЭО
		Атомный	Ионный Ме <sup>+6</sup>					
Хром	$4s^1 3d^5$	0,125	0,035	1890	653	7,19	-0,74 (+3) -0,86 (+2)	1,6
Молибден	$5s^1 4d^5$	0,139	0,065	2620	695	10,22	-0,20 (+3)	1,8
Вольфрам	$6s^2 5d^4$	0,140	0,065	3387	770	19,35	+0,11 (+3) +0,68 (+6)	1,7

Эти элементы в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления. Для хрома наиболее устойчивы степени окисления – +3, +6, а для молибдена и вольфрама – +6. В соединениях с низшей степенью окисления элементы проявляют металлические свойства, а в соедине-

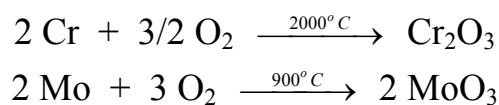
ниях с высшей степенью окисления проявляется неметаллический характер элемента и кислотные свойства его соединений, при этом проявляется способность образовывать ковалентные связи.

Металлические свойства и химическая активность в ряду **Cr – Mo – W** понижается. Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Металлы, имеющие высокую степень чистоты, могут легко прокатываться, протягиваться, штамповаться. При загрязнении металлов углеродом, азотом и другими элементами они становятся хрупкими и теряют пластичность. Технический загрязненный хром является самым твердым из всех металлов. Молибден и вольфрам имеют близкие атомные и ионные радиусы, поэтому по свойствам они ближе друг другу, чем к хрому. Химическая активность у металлов подгруппы хрома при обычных условиях очень низкая, они устойчивы на воздухе и в воде. Взаимодействию с водой препятствует поверхностная оксидная пленка. При обычных условиях металлы подгруппы хрома взаимодействуют только с фтором, с остальными неметаллами – при нагревании:

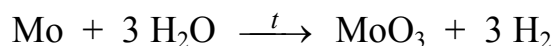
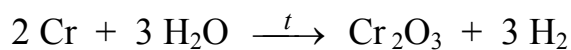


При взаимодействии с неметаллами металлы подгруппы хрома могут образовывать стехиометрические ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WF}_6$ ) и нестехиометрические соединения ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{MoC}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{N}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{B}$ ). В стехиометрических соединениях, получаемых при взаимодействии с неметаллами, могут получаться соединения, в которых металлы подгруппы хрома проявляют разную валентность (от двух до шести):  $\text{CrBr}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{WBr}_5$  и т. д.

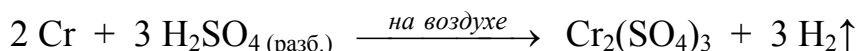
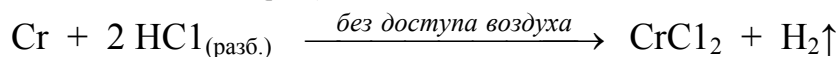
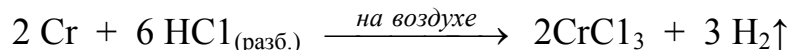
Хром горит в кислороде при температуре выше  $2000^\circ \text{C}$  и окисляется до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , молибден и вольфрам в кислороде (или на воздухе) при нагревании до  $900^\circ \text{C}$  превращаются в оксид металла(VI):



При высокой температуре раскаленные металлы взаимодействуют с парами воды:

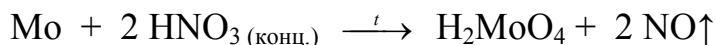


Металлический хром при обычной температуре растворяется в разбавленных галогеноводородных кислотах и серной кислоте. На воздухе образуются соли хрома(III), а при отсутствии воздуха образуются соли хрома(II):

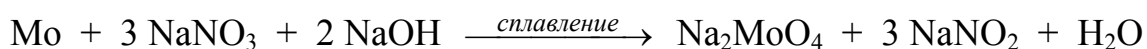
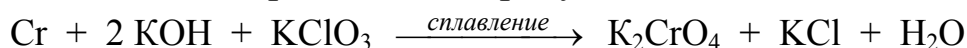


Под действием азотной кислоты и царской водки металлический хром пассивируется. Молибден и вольфрам пассивируются под действием концентрированных серной и азотной кислот при обычной температуре. Пассивность хрома и других металлов объясняется образованием тонкой сплошной защитной пленки на поверхности металла.

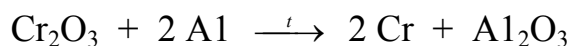
Металлический молибден растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте и царской водке. Вольфрам более устойчив к действию кислот, растворятся только в царской водке и смеси концентрированных кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ :



Со щелочами металлы подгруппы хрома не взаимодействуют, но растворяются в щелочных расплавах в присутствии окислителей:



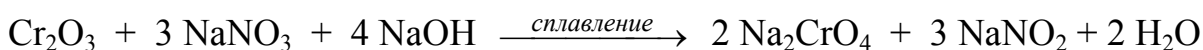
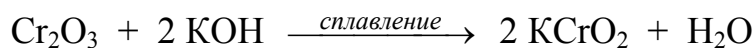
Металлы подгруппы хрома получают восстановлением их оксидов при нагревании водородом, алюминием, магнием и другими восстановителями.



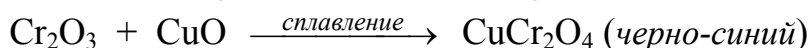
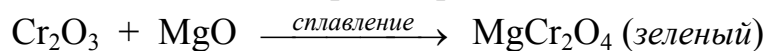
**Соединения элементов подгруппы хрома.** Наиболее устойчивы соединения трех- и шестивалентного хрома и шести валентных молибдена и вольфрама. Соединения хрома и его аналогов в низших степенях окисления обладают основными свойствами и являются восстановителями, соединения элементов в высших степенях окисления характеризуются кислотными свойствами и являются сильными окислителями. Оксиды

металлов  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  являются кислотными оксидами (ангидридами кислот  $\text{H}_2\text{MeO}_4$ ), которые под действием расплавленных щелочей или карбонатов щелочных металлов превращаются в соли типа  $\text{Na}_2\text{MeO}_4$  (хроматы, молибдаты и вольфраматы). Под действием галогеноводородов образуют оксигалогениды  $\text{MeOГ}_4$  или  $\text{MeO}_2\text{Г}_2$ .

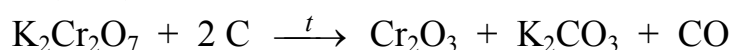
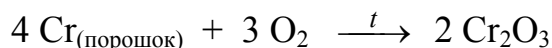
**Соединения хрома(III).** К устойчивым соединениям хрома относятся оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и его производные. Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – твердое тугоплавкое вещество (по твердости соизмеримо с твердостью корунда), темно-зеленого цвета. Оксид хрома(III) не растворяется в воде и кислотах. При сплавлении со щелочами или щелочно-окислительной смесью получают соединения хрома(III) или хрома(VI):



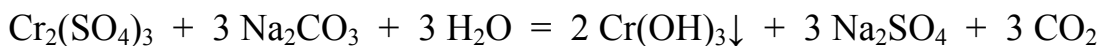
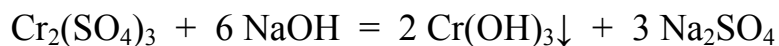
При сплавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с оксидами двухвалентных металлов образуются окрашенные соединения типа  $\text{Me}[\text{Cr}_2\text{O}_4]$ :



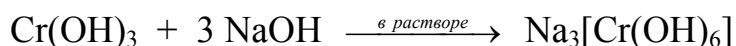
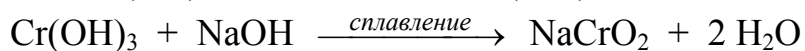
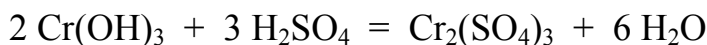
Получают оксид хрома(III) прямым взаимодействием хрома с кислородом или при прокаливании соединений хрома(VI):



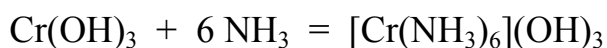
Оксиду хрома(III) соответствует гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Поскольку оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не растворяется в воде, то гидроксид хрома(III) получают косвенным путем из солей хрома(III) в виде студнеобразного зеленого осадка, малорастворимого в воде:



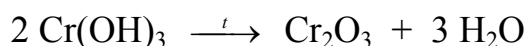
Гидроксид хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  обладает амфотерными свойствами, растворяется в кислотах и в щелочах (соли хромиты):



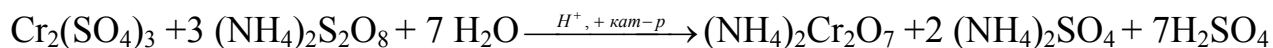
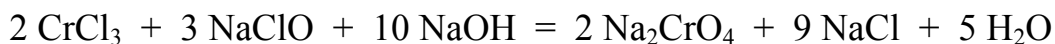
Гидроксид хрома(III) растворяется в избытке аммиака с образованием комплексных соединений:



При нагревании  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  разлагается:



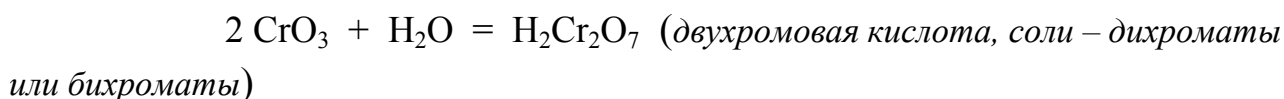
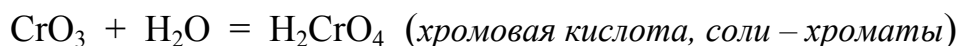
При взаимодействии с сильными окислителями соединения хрома(III) проявляют восстановительные свойства:



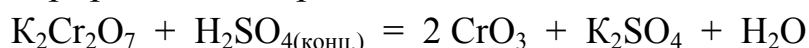
Соединения хрома(III) токсичны для человека и животных, но способствуют росту растений.

**Соединения хрома(VI).** В высшей степени окисления для соединений хрома(VI) характерны кислотные и окислительные свойства. В степени окисления +6 хром существует в основном в виде наиболее устойчивых соединений, содержащих оксоанионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (дихроматы) и  $\text{CrO}_4^{2-}$  (хроматы).

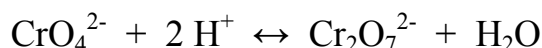
Оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  (хромовый ангидрид) – расплывающиеся на воздухе кристаллы темно-красного цвета, хорошо растворимые в воде с образованием хромовых кислот, обладающие окислительными свойствами. Хромовые кислоты – кислоты средней силы, сильно токсичные растворы желтого, оранжевого или красного цвета, устойчивы только в растворах.



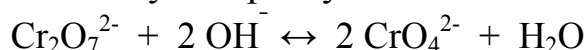
Получают  $\text{CrO}_3$  при взаимодействии насыщенного раствора дихромата калия с концентрированной серной кислотой:



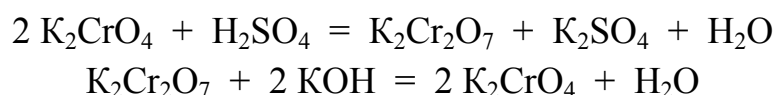
Соли хрома(VI) – хроматы ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) в кристаллическом виде и в растворе имеют желтую окраску, дихроматы ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) – оранжевую окраску. Хромат-ионы устойчивы в нейтральной и щелочной средах, дихромат-ионы – в кислой среде. Поэтому при подкислении водных растворов хроматов происходит образование дихроматов, и раствор из желтого становится оранжевым:



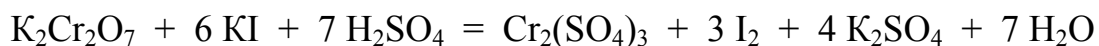
И, наоборот, в щелочной среде дихромат-ион превращается в хромат-ион, раствор приобретает желтую окраску:



Следовательно, в кислой среде существуют дихроматы, в щелочной среде – хроматы.



Хроматы и особенно дихроматы являются довольно сильными окислителями ( $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В}$ ):



Металлический хром нетоксичен, а соединения хрома(III) и соли хрома(VI) опасны для человека. Смертельная доза  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  для взрослого человека составляет всего 0,3 г.

Основным потребителем хрома является металлургическая промышленность. Хром широко используется для покрытия различных металлических деталей, которые защищают их от коррозии. Хроматы стронция свинца и кадмия применяют для изготовления красок. Хроматы и дихроматы в химической промышленности используют как окислители. Смесь насыщенного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и концентрированной серной кислоты (хромовая смесь) используют в лаборатории для мытья посуды. Молибден и вольфрам идут на изготовление высококачественных специальных легированных сталей. Вольфрам используют для изготовления нитей накала электроламп, выпрямителей переменного тока и антикатодов рентгеновских трубок. Некоторые соединения вольфрама используют в качестве катализатора при производстве высококачественных бензинов.

### 7.1. Лабораторная работа. Свойства хрома и его соединений

**Цель работы.** *Изучить химические свойства хрома и его соединений. Установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома от степени окисления. Применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений.*

#### **Опыт 1.** *Взаимодействие хрома с кислотами*

В две пробирки налейте по 0,5 мл раствора концентрированных кислот: в одну соляной, в другую – азотной. В пробирки опустите по кусочку металлического хрома или феррохрома. В первой пробирке появляются пузырьки газа. Какого? Идет ли реакция во второй пробирке? Слейте азотную кислоту, промойте металл водой и добавьте несколько капель



концентрированной соляной кислоты. Протекает ли реакция в этом случае? Какое действие оказала азотная кислота на хром?

**Опыт 2.** *Получение и свойства гидроксида хрома(III)*

К 0,5–1 мл раствора соли хрома(III) прибавьте (осторожно) несколько капель разбавленного раствора гидроксида натрия. Полученный осадок разделите на две пробирки. К осадку в одной пробирке прибавьте несколько капель раствора любой кислоты, во вторую – раствора щелочи до растворения осадка. О каких свойствах гидроксида хрома(III) говорят эти реакции? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

**Опыт 3.** *Гидролиз солей хрома(III)*

А) В пробирку налейте 1–2 мл воды и добавьте к воде несколько кристалликов сульфата или хлорида хрома(III). Определите характер среды в полученном растворе с помощью универсального индикатора или лакмусовой бумажки. Нагрейте пробирку с раствором и снова определите рН раствора. Как изменяется характер среды при нагревании раствора? Каким образом можно ослабить гидролиз этой соли? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции гидролиза.

Б) К 0,5 мл раствора сульфата хрома(III) прилейте такой же объем раствора карбоната натрия или сульфида натрия. Что происходит? Какое соединение выпадает в осадок? Какой газ при этом выделяется? Почему? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции гидролиза.

**Опыт 4.** *Получение малорастворимых хроматов и дихроматов*

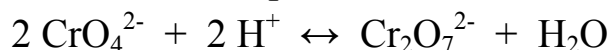
В две пробирки налейте примерно по 0,5 мл раствора хромата калия и прибавьте по несколько капель растворов: в первую – хлорида бария, во вторую – нитрата свинца. Отметьте цвета осадков, составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Такие же реакции проведите с раствором дихромата калия.

**Опыт 5.** *Взаимный переход хроматов и дихроматов*

А) К 0,5 мл раствора хромата калия прибавьте по каплям раствор серной кислоты. Отметьте окраску исходного раствора и раствора, полученного после прибавления кислоты. Присутствием каких ионов обуславливается окраска растворов?

Б) К 0,5 мл раствора дихромата калия прибавьте по каплям раствор щелочи до изменения окраски раствора. Отметьте окраску исходного раствора, и окраску раствора после добавления щелочи. Почему изменяется окраска раствора? Составьте уравнения реакций.

Укажите направление смещения равновесия



При добавлении: а) кислоты, б) щелочи.

### **Опыт 6. Окислительные свойства дихроматов**

#### **Опыт 6-1. Окисление иодида калия**

К 0,5 мл раствора дихромата калия прибавьте 2–3 капли раствора серной кислоты, а затем к подкисленному раствору прилейте 3–4 капли раствора иодида калия. Как изменилась окраска раствора? Что произойдет, если к полученному раствору прилить несколько капель раствора крахмала? Проверьте это на опыте. Составьте уравнение реакции и на основании электронно-ионных уравнений расставьте коэффициенты. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажите возможность протекания этой реакции.

#### **Опыт 6-2. Окисление сульфата железа(II) или сульфита натрия**

К 0,5 мл раствора дихромата калия прибавьте несколько капель раствора серной кислоты. К полученному подкисленному раствору добавьте несколько кристалликов сульфата железа(II) (или сульфита натрия) до изменения окраски раствора. Как изменилась окраска раствора? О появлении каких ионов в растворе говорит эта окраска? Составьте уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажите возможность протекания этой реакции.

## **Контрольные вопросы и задачи**

1. Укажите различия в строении атомов элементов подгруппы кислорода и подгруппы хрома. В чем проявляется сходство свойств элементов главной и побочной подгрупп и в чем отличие? Совпадают ли для них: а) число валентных электронов, б) число валентных атомных орбиталей, в) максимальная степень окисления? Как это отражается на их свойствах?
2. В виде каких ионов находятся хром(III) и хром(VI) в кислых и щелочных растворах?

3. Какие оксиды получают при термическом разложении дихромата аммония и вольфрамата аммония? Напишите уравнения этих реакций и укажите различие в их характере.
4. Как меняется характер оксидов хрома с увеличением степени окисления хрома? Какова их растворимость в воде?
5. Какие вещества образуются при гидролизе сульфата и сульфида хрома(III)? Что следует добавить в раствор сульфата хрома(III), чтобы уменьшить гидролиз этой соли?
6. Почему при растворении металлического хрома в соляной или разбавленной серной кислотах образуются растворы различной окраски в зависимости от того, проводится ли реакция в контакте с воздухом или в среде инертного газа?
7. Сколько л хлора (н.у.) выделится при взаимодействии 11,76 г дихромата калия с избытком концентрированной соляной кислоты?
8. Как можно осуществить следующие превращения:  

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3?$$
9. Как можно осуществить следующие превращения:  

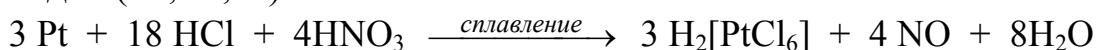
$$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]?$$
10. Закончите уравнения реакций:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ ;  

$$\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$$
11. Закончите уравнения реакций:  $\text{KCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{PbO}_2 + \dots$   

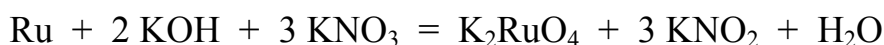
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$$

## 8. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VIII-Б ГРУППЫ

Восьмая группа побочная подгруппа содержит девять элементов, это наибольшее число элементов из всех побочных подгрупп. Для элементов VIII-Б группы горизонтальная периодичность изменения свойств преобладает над вертикальной периодичностью. Свойства элементов семейства железа (Fe, Co, Ni) обычно рассматриваются отдельно от свойств остальных элементов, называемых платиновыми металлами (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). В отличие от элементов семейства железа платиновые металлы представляют собой химически инертные вещества, не взаимодействующие с кислотами-неокислителями. Некоторые из них способны растворяться в царской водке (Rh, Pd, Pt):



Все металлы платиновой группы разрушаются при действии гидроксидов щелочных металлов в присутствии окислителей ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  и т. д.)



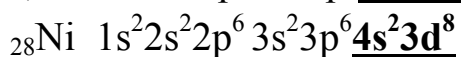
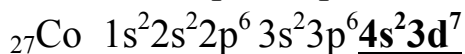
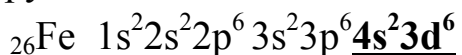
Платиновые металлы очень близки по свойствам. Все они относятся к тяжелым тугоплавким металлам, обладают низкой химической активностью, проявляют устойчивость к действию многих химических реагентов. Все платиновые металлы образуют соединения с переменной положительной степенью окисления.

Для всех платиновых металлов характерна способность к образованию координационных соединений, поскольку они имеют неполностью заполненные d-орбитали. Все платиновые металлы являются типичными комплексообразователями, образуя комплексные соединения в разных степенях окисления и с разными координационными числами. Химия платиновых металлов – это, прежде всего химия комплексных соединений. Известно огромное число разнообразных комплексных соединений этих металлов с неорганическими и органическими лигандами.

Платиновые металлы проявляют каталитические свойства и используются в качестве катализаторов во многих химических процессах. Для большинства платиновых металлов характерна способность поглощать различные газы. Один объем палладия способен при обычной температуре поглотить до 700 объемов водорода. Платина поглощает водород при повышенной температуре и в меньших количествах. Зато кислород растворяется в платине лучше (70 объемов), чем в палладии (0,07 объема). Способность платиновых металлов адсорбировать различные газы является одной из причин их каталитической активности.

### 8.1. Свойства элементов семейства железа

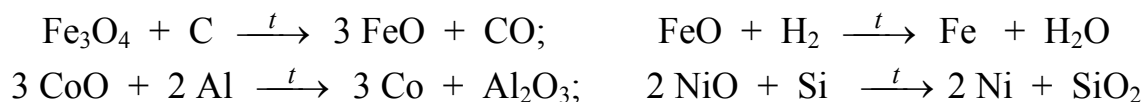
К подгруппе железа относятся d-элементы: железо, кобальт, никель.



Валентные электроны этих элементов относятся к двум энергетическим уровням. В химических реакциях они легко отдают два электрона с 4s-подуровня, с образованием соединений в которых они проявляют валентность равную двум и степень окисления +2. При образовании соединений с более высокой валентностью и степенью окисления (+3), металлы отдают электроны с 4s-подуровня и с неполностью заполненного d-подуровня. У железа наиболее устойчивыми являются соединения со

степенью окисления +3, у кобальта и никеля – +2. Элементы семейства железа в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления. Таким образом, как и все d-элементы они образуют связи за счет орбиталей внешнего и предвнешнего слоев. Для элементов семейства железа существует большое число различных нестехиометрических соединений ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{CoP}_3$ ,  $\text{Ni}_6\text{S}_5$  и других).

В нормальном состоянии элементы семейства железа на внешнем слое имеют два электрона, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. Железо, кобальт и никель в виде простых веществ представляют собой ферромагнитные серебристо-серые, тяжелые, тугоплавкие металлы. Эти металлы обладают большой механической прочностью, могут прокатываться, протягиваться и штамповаться. Металлы семейства железа теряют пластичность при загрязнении углеродом, кремнием, фосфором, серой и бором. Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Железо один из самых распространенных элементов в природе. В природе металлы семейства железа встречаются в виде различных соединений (оксидов, сульфидов, арсенатов, карбонатов и других соединений). Металлические железо, кобальт и никель получают восстановлением оксидов с помощью различных восстановителей (водорода, оксида углерода(II), углерода, алюминия и т. д.), а также электролизом их солей.



В промышленности металлы семейства железа получают главным образом в виде сплавов, которые являются важными конструкционными материалами. Металлические свойства и химическая активность в ряду **Fe – Co – Ni** понижается (табл. 9).

Чистое железо при обычной температуре в сухом воздухе устойчиво, но ржавеет во влажном воздухе, образуя ржавчину – рыхлую пористую оксидную пленку, которая не предохраняет железо от дальнейшего действия кислорода:



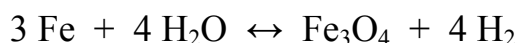
Очень чистое железо, содержащее меньше 0,01 % примесей, оказывается устойчивым к коррозии.

Таблица 9

Некоторые свойства элементов семейства железа

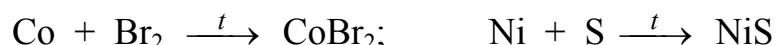
Элемент	Валентные электроны	Радиус, нм		Температура плавления, °С	Энергия ионизации $E_1$ , кДж/моль	Плотность металла, г/см <sup>3</sup>	Стандартный электродный потенциал, Ме/Ме <sup>3+</sup>	ОЭО
		Атомный	Ионный Ме <sup>+2</sup>					
Железо	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	0,126	0,08	1536	761	7,876	-0,44 (+2) -0,036 (+3)	1,6
Кобальт	4s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	0,125	0,072	1495	757	8,83	-0,277 (+2) +0,40 (+3)	1,8
Никель	4s <sup>2</sup> 5d <sup>8</sup>	0,124	0,069	1455	736	8,91	-0,25 (+2)	1,7

При обычной температуре кобальт и никель в компактном состоянии устойчивы к действию сухого и влажного воздуха, т. е. они не корродируют на воздухе, в воде и различных растворах. Пары воды разлагаются нагретым железом (выше 700 °С):

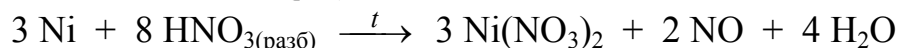
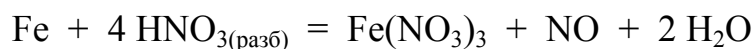


Кобальт и никель устойчивы по отношению к воде.

При нагревании металлы семейства железа взаимодействуют с неметаллами, образуя различные стехиометрические и нестехиометрические соединения:

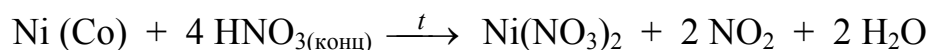


Разбавленные кислоты растворяют железо и кобальт при обычной температуре, а никель – при нагревании.

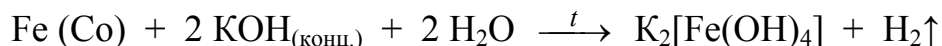


В холодных концентрированных кислотах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> металлы пассивируются, поэтому концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах. Реакция металлов семейства железа с этими концентрированными кислотами протекает при нагревании:



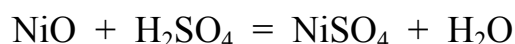
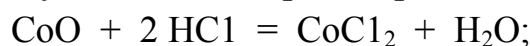


Металлические железо и кобальт при нагревании взаимодействуют с концентрированными растворами щелочей:



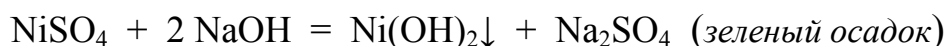
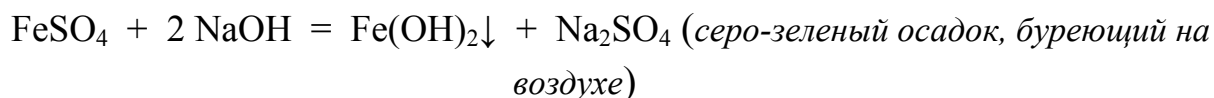
Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов.

**Соединения двухвалентных металлов.** Соединения двухвалентных металлов проявляют основные свойства. Оксиды двухвалентных металлов семейства железа – основные оксиды, с водой и щелочами при обычных условиях не взаимодействуют, но легко растворяются в кислотах:

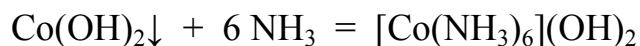
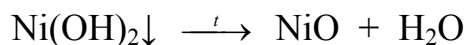
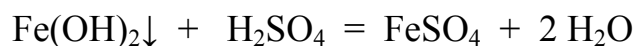


Соли, образующиеся при взаимодействии металлов и оксидов с кислотами, находятся в растворе в виде аквакомплексов и имеют различную окраску:  $[\text{Fe (H}_2\text{O)}_6]^{2+}$  – бледно-зеленый раствор;  $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$  – розовый раствор;  $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$  – зеленый раствор.

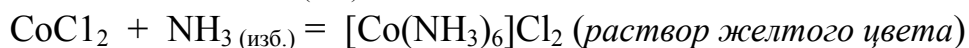
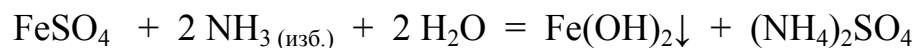
Гидроксиды двухвалентных металлов получают действием щелочей на водные растворы солей:



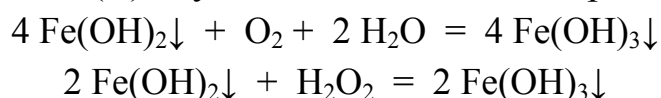
Гидроксиды металлов  $\text{Me(OH)}_2$  проявляют основные свойства, плохо растворяются в воде и растворах щелочей, растворяются в кислотах. Гидроксиды кобальта(II) и никеля(II) при нагревании разлагаются с образованием оксидов и растворяются в избытке аммиака:



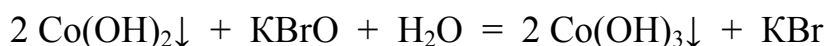
Раствор аммиака осаждает из растворов солей железа(II) зеленый осадок гидроксида железа(II), а из солей двухвалентных кобальта и никеля осадок основной соли, растворимый в избытке аммиака в присутствии солей аммония с образованием комплексных аммиакатов:



Соединения железа(II) обладают восстановительными свойствами и малой устойчивостью из-за склонности к переходу в соединения железа(III) с более устойчивой степенью окисления. В связи с этим гидроксид железа(II) уже на воздухе быстро окисляется, превращаясь в красновато-коричневый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В присутствии окислителей (пероксида водорода, гипохлорида натрия или хлора) окисление происходит мгновенно. По этой причине гидроксид железа(II) неустойчив в щелочной среде:



Соединения  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  более устойчивы. Гидроксид  $\text{Co}(\text{OH})_2$  медленно окисляется на воздухе, быстрее под действием окислителей. Осадок розового цвета превращается в осадок бурого цвета:



Гидроксид никеля(II) окисляется только под действием сильных окислителей (осадок из светло-зеленого превращается в осадок черного цвета).

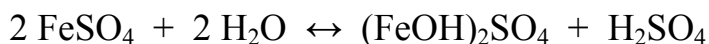


Таким образом, устойчивость соединений со степенью окисления +2 в ряду  $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$  при переходе от железа к никелю увеличивается.

В кислой среде ион  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии сильных окислителей проявляет восстановительные свойства ( $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ В}$ ):



Соли железа, кобальта и никеля, полученные под действием сильных кислот, как правило, растворимы. Водные растворы солей за счет процесса гидролиза имеют кислую реакцию среды:



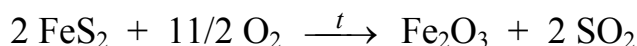
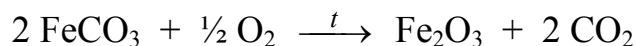
Соли железа(II) на воздухе в присутствии воды постепенно окисляются и переходят в соли железа(III):



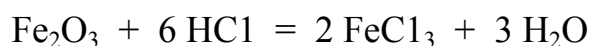
**Соединения трехвалентных металлов.** В степени окисления +3 из элементов семейства железа наиболее устойчивы соединения железа. Известно небольшое число простых соединений  $\text{Co}(\text{III})$  и  $\text{Ni}(\text{III})$ , так как они относительно неустойчивы, проявляют окислительные свойства, легко гидролизуются. Самое устойчивое природное соединение железа –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , встречается в природе в виде минералов гематита или красного железняка. Оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (железный сурик, охра) применяется для приготовления красок.



Получают Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прокаливанием гидроксида, карбоната или пирита (FeS<sub>2</sub>) на воздухе:

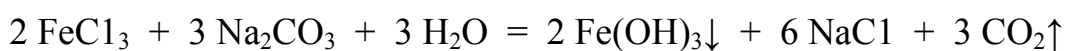
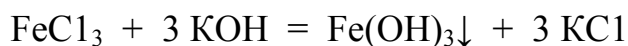


Нагревание порошкообразного железа в парах воды также приводит к образованию Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид железа(III) не взаимодействует с водой и растворами щелочей, но растворяется в кислотах. Растворимость оксида железа(III) зависит от температуры и продолжительности прокаливания оксида перед растворением:

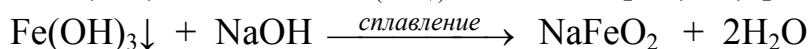


После сильного прокаливания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становится химически инертным оксидом (как и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), и с кислотами не взаимодействует.

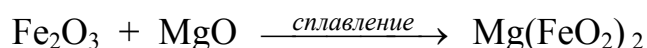
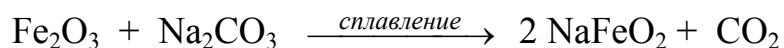
Гидроксиды металлов семейства железа существуют в виде Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Гидроксид железа(III) Fe(OH)<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O образуется в виде красновато-коричневого осадка при взаимодействии солей железа(III) со щелочами, раствором соды или аммиака:



Гидроксид железа(III) легко образует коллоидные растворы, является слабым основанием, проявляет амфотерные свойства, легко растворяется в кислотах, при нагревании свежеполученный осадок растворяется в концентрированных растворах щелочей:



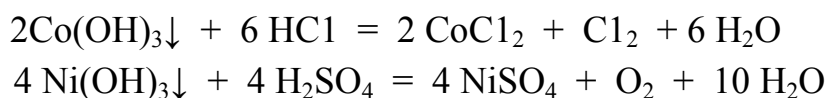
Соли железистой кислоты HFeO<sub>2</sub> называются ферритами, их получают при сплавлении с оксидами, гидроксидами или карбонатами соответствующих металлов:



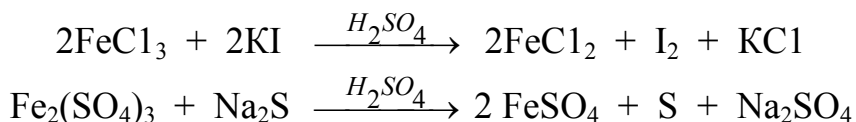
Оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно рассматривать как смешанный оксид FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или феррит железа(II) Fe(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Минерал магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> устойчив к действию химических реактивов и используется для изготовления электродов.

Гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  применяют для очистки газов от  $\text{H}_2\text{S}$ , а также при отравлении соединениями мышьяка, так как при этом образуются трудно растворимые соединения.

Устойчивость соединений со степенью окисления +3 в ряду **Fe – Co – Ni** уменьшается. Соединения **Co(III)** и **никеля(III)** проявляют сильные окислительные свойства:

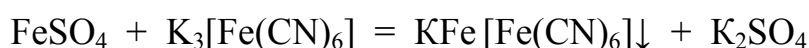


Окислительные свойства соединений железа(III) в отличие от соединений кобальта(III) и никеля(III) выражены слабее и проявляются только в кислой среде под действием сильных восстановителей, чем выше концентрация ионов водорода в растворе, тем сильнее выражены окислительные свойства соединений железа(III):

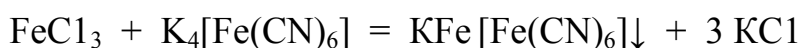


**Качественные реакции на ионы железа.** Желтую ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) и красную ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) кровавые соли широко используют в качественном анализе для определения в растворах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

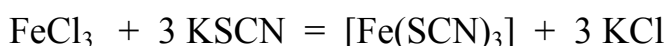
При обработке растворов, содержащих ионы  $\text{Fe}^{2+}$  раствором красной кровавой соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  получают осадок, окрашенный в интенсивно-синий или ярко-синий цвет, называемый *турбуллевой синью* ( $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ):



Желтая кровавая соль  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  взаимодействует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах, образуя синюю малорастворимую в воде соль  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , называемую *берлинской лазурью*:



Для определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе также используют тиоцианат (роданид) калия или аммония при этом в растворе образуется кроваво-красное окрашивание:



Реакция проводится в кислой среде. Состав образующегося комплекса непостоянен и может в зависимости от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SCN}^-$  колебаться от  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

По распространенности в природе и по применению соединений в технике железо занимает первое место среди элементов VIII-Б группы. Железо и его сплавы – основа современной промышленности. Кобальт имеет большое значение в производстве легированных сталей и является составной частью многих катализаторов. Радиоактивный изотоп кобальт-60 используют в медицине для борьбы с раковыми заболеваниями. Никель также играет важную роль в производстве специальных сталей и широко используется при никелировании металлов. Никель и кобальт придают сталям твердость, коррозионную стойкость, высокие магнитные свойства, жаропрочность, вязкость и т. д. Мелкодисперсный никель является катализатором многих химических процессов.

## 8.2. Лабораторная работа. Свойства железа и его соединений

**Цель работы.** *Изучить свойства элементов семейства железа и их соединений. Выяснить устойчивость соединений этих элементов в зависимости от степени окисления. Установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений железа от степени окисления. Применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений.*

### **Опыт 1.** *Взаимодействие железа с разбавленными кислотами*

В три пробирки внесите по 1 мл разбавленных растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В каждую пробирку опустите по кусочку железа. Что происходит? Затем в каждую пробирку добавьте по 1 капле раствора тиоцианата (роданида) калия или аммония ( $\text{NH}_4\text{NCS}$ ), который с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  дает характерное кроваво-красное окрашивание, обусловленное образованием тиоцианата железа(III). Учтите, что в сильно кислой среде  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  быстро разлагается (1–2 минуты). Одинаковое окрашивание растворов получилось в пробирках? Одинакова ли степень окисления железа в полученных солях? Составьте уравнения реакций и на основании электронных уравнений составьте коэффициенты.

### **Опыт 2.** *Взаимодействие железа с концентрированными кислотами*

Тяга! В три пробирки внесите по 1 мл концентрированных растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной.

В каждую пробирку опустите по кусочку железа. Взаимодействует ли железа с кислотами на холоде? Немного подогрейте растворы (осторожно!). Что происходит? После растворения железа разбавьте растворы водой в 5–6 раз и установите характерными реакциями степень окисления железа в полученных соединениях. Составьте уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

### **Опыт 3.** *Получение гидроксида железа(II) и его свойства*

В солях железа(II) из-за частичного окисления на воздухе всегда присутствует железа(III). Поэтому для изучения свойств катионов  $\text{Fe}^{2+}$  вместо сульфата железа(II) следует брать наиболее устойчивую двойную кристаллическую соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку устойчивость железа(II) в кристаллическом состоянии выше, чем в растворе, поэтому для исследований необходимо брать свежеприготовленный раствор соли.

К 1 мл воды прибавьте несколько кристалликов соли Мора. Растворите соль, перемешивая раствор, и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков цвет осадка? Осадок разделите на три пробирки. Одну пробирку оставьте стоять на воздухе, перемешав осадок стеклянной палочкой. Через 2–3 минуты окраска осадка начнет изменяться из-за окисления гидроксида железа(II) в гидроксид железа(III). Какие свойства в этой реакции проявляет гидроксид железа(II)? Во вторую пробирку добавьте несколько капель разбавленного раствора соляной кислоты, в третью – избыток щелочи. Что происходит? Какими свойствами обладает гидроксид железа(II)? Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

### **Опыт 4.** *Получение гидроксида железа(III) и его свойства*

К 1 мл раствора соли железа(III) добавьте 3–4 капли раствора щелочи. Что происходит? Каков цвет осадка? Полученный осадок разделите на две пробирки и исследуйте отношение гидроксида железа(III) к разбавленной кислоте (серной или соляной) и избытку щелочи. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Гидроксид железа(II) или железа(III) обладает более сильными основными свойствами? Чем это можно объяснить?

### **Опыт 5. Гидролиз солей железа(II)**

А) Налейте в пробирку 1–2 мл дистиллированной воды и добавьте несколько кристалликов сульфата железа(II). Раствор перемешайте и с помощью универсального индикатора и лакмусовой бумажки определите характер среды в растворе соли железа(II). Каким образом можно уменьшить степень гидролиза этой соли?

Б) К 4–5 каплям полученного раствора прилейте несколько капель раствора карбоната натрия. Что наблюдается. Отметьте цвет образовавшегося осадка, учитывая, что в данном случае образуется карбонат железа(II). Составьте уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной форме.

### **Опыт 6. Гидролиз солей железа(III)**

А) В две пробирки поместите по 0,5 мл раствора хлорида железа(III). Определите рН в растворе данной соли. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а вторую нагрейте. Изменился ли цвет раствора в пробирке после нагревания и изменился ли рН этого раствора? Как можно уменьшить гидролиз этой соли? Какая соль  $\text{FeCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$  должна подвергаться гидролизу в большей степени? Почему?

Б) К 0,5–1 мл раствора соли железа(III) и прибавьте примерно такой же объем раствора карбоната натрия. Какой осадок образуется в пробирке, какой газ при этом выделяется? Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

**Опыт 7. Восстановительные свойства соединений железа(II). Восстановление дихромата калия или перманганата калия**

К 0,5 мл раствора дихромата калия (или перманганата калия) добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и несколько кристалликов соли железа(II). Раствор перемешайте. Какие изменения происходят в растворе? К полученному раствору добавьте 1–2 капли раствора тиоцианата (роданида) калия. Почему в пробирке появляется красное окрашивание? Составьте уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажите возможность протекания этой реакции. Эта реакция используется в количественном анализе.

**Опыт 8.** *Окислительные свойства соединений железа(III). Окисление иодида калия*

К 0,5 мл раствора соли железа(III) добавьте 2–3 капли раствора иодида калия. Как изменяется цвет раствора? Используя характерные качественные реакции докажите образование в растворе ионов железа(II) и йода.

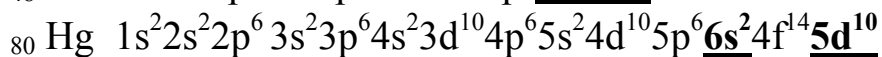
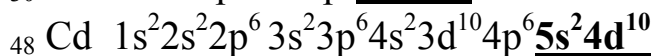
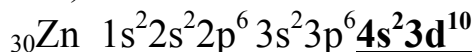
Составьте уравнение реакции и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты. На основании окислительно-восстановительных потенциалов докажите возможность протекания этой реакции. Эта реакция используется в количественном анализе для определения содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Контрольные вопросы и задачи

1. Где в ряду стандартных электродных потенциалов находятся Fe, Co и Ni? Как эти металлы относятся к кислотам?
2. Обладают ли металлы семейства железа одинаковой коррозионной устойчивостью на воздухе?
3. Почему обычное железо (с примесями) во влажном воздухе быстро ржавеет, а железо высокой чистоты устойчиво на воздухе и в воде?
4. Какой металл разрушается первым при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности железа: оцинкованного, луженого, никелированного?
5. Какое из трех соединений  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  обладает более сильными восстановительными свойствами? Почему?
6. В одинаковой ли степени выражены основные свойства гидроксида железа(II) и железа(III)? Чем это объясняется? Как это отражается на гидролизе солей?
7. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксидов железа(III), кобальта(III) и никеля(III) с концентрированными и разбавленными соляной и азотной кислотами.
8. Что происходит при добавлении соды к растворам солей железа(II) и железа(III)?
9. При действии на сплав железа с медью 20 % раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,1$  г/мл) выделилось 448 мл газа (н.у.). Какой объем соляной кислоты пошел на эту реакцию, и какова масса сплава, если в нем содержалось 20 % железа?
10. Объясните, почему не образуется сульфид и иодид железа(III)? Допишите уравнения реакций: а)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} = \dots$ ;  
б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \dots$
11. Закончите уравнения реакций:  $\text{FeSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO} + \dots$ ;  
 $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = \dots$ ;  
 $\text{FeCO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + \dots$

## 9. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

В побочной подгруппе II группы периодической системы (или подгруппе цинка) находятся d-элементы: цинк, кадмий и ртуть.



Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана как  $(n-1)d^{10}ns^2$ , валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням. У элементов II-B группы предпоследний электронный слой полностью заполнен, неспаренных электронов нет. Это определяет стабильность и особенности химических свойств элементов. В нормальном состоянии атомы элементов главной и побочной подгрупп второй группы имеют на внешнем слое по 2 электрона, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. В химических реакциях атомы металлов подгруппы цинка отдают два электрона и образуют соединения, в которых они двухвалентны. На предпоследнем энергетическом уровне d-элементы имеют по 18 электронов, в отличие от элементов главной подгруппы II группы, имеющих на предпоследнем уровне 8 электронов. Поскольку у этих элементов завершается заполнение d-подуровня, то их свойства заметно отличаются от других d-элементов в своих периодах: низкими температурами плавления и кипения, твердостью, высоким значением энтропии, меньшей плотностью. По свойствам элементы II-B группы начинают напоминать элементы III-A группы. В ряду **Zn – Cd – Hg** электроотрицательность увеличивается, металлические и восстановительные свойства металлов уменьшаются (табл. 10).

Таблица 10

Некоторые свойства элементов подгруппы цинка

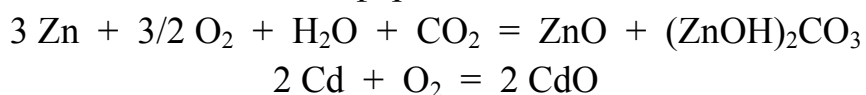
Элемент	Валентные электроны	Радиус, нм		Температура плавления, °С	Энергия ионизации $E_1$ , кДж/моль	Плотность металла, г/см <sup>3</sup>	Стандартный электродный потенциал, Me/Me <sup>3+</sup>	ОЭО
		Атомный	Ионный Me <sup>+2</sup>					
Цинк	4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	0,139	0,074	419	904	7,13	-0,76 (+2)	1,6
Кадмий	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	0,156	0,097	321	866	8,642	-0,40 (+2)	1,7
Ртуть	6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup>	0,160	0,110	-39	1008	13,595	+0,85 (+2) +0,798(+1)	1,9

Все металлы подгруппы цинка имеют серебристо-белый цвет, относятся к тяжелым металлам, имеют относительно низкие температуры кипения и плавления, образуют сплавы со многими металлами. В природе встречаются в виде сульфидов, оксидов, карбонатов и других соединений. Ртуть изредка встречается в самородном состоянии. Эти элементы в соединениях проявляют только положительные степени окисления +2. У ртути в двухатомном катионе  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  может быть степень окисления +1, в котором ртуть двухвалентна ( $-\text{Hg} - \text{Hg}-$ ).

Цинк и кадмий химически более активны, чем ртуть, которая в электрохимическом ряду металлов стоит за водородом. В отличие от элементов II-A группы элементы подгруппы цинка, имея меньший радиус, труднее окисляются, проявляют меньшую реакционную способность и имеют более слабые металлические свойства. Сродство к кислороду металлов подгруппы цинка больше, чем у металлов побочной подгруппы I группы, и значительно меньше, чем у металлов главной подгруппы II группы.

Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Загрязнение цинка свинцом или мышьяком вызывает появление хрупкости. Цинк становится пластичным при температуре 100–150 °С. Кадмий – ковкий и пластичный металл. Ртуть при обычных условиях существует в жидком состоянии. Металлы подгруппы цинка образуют большое число сплавов с различными металлами. Ртуть со многими металлами (Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb) образует жидкие и твердые сплавы, называемые амальгамами. Амальгамы образуют металлы, как правило, расположенные близко к ртути в периодической системе.

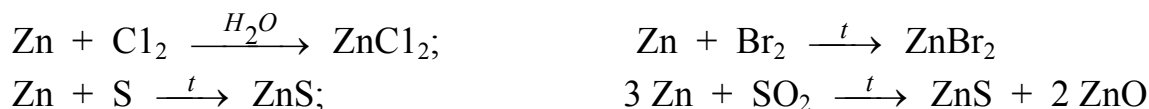
Металлы подгруппы цинка устойчивы на воздухе и в воде. Во влажном воздухе поверхность цинка покрывается тонкой защитной пленкой оксида и основного карбоната цинка, поверхность кадмия – защитной пленкой оксида, которые предохраняют металлы от коррозионного действия веществ, находящихся в атмосфере.



Металлические цинк и кадмий не разлагают воду при комнатной температуре и при кипячении, поскольку в присутствии воды поверхность металлов покрывается тонкой защитной пленкой гидроксида, которая препятствует дальнейшему разрушению металла.



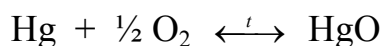
При комнатной температуре и во влажном воздухе цинк взаимодействует с галогенами. В сухом состоянии галогены, как и некоторые другие вещества (такие как: S, Se, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>), взаимодействуют с цинком только при нагревании:



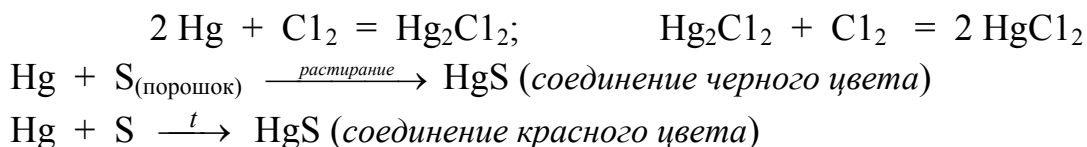
Цинк непосредственно не взаимодействует с азотом, углеродом, водородом. Кадмий взаимодействует с неметаллами только при нагревании:



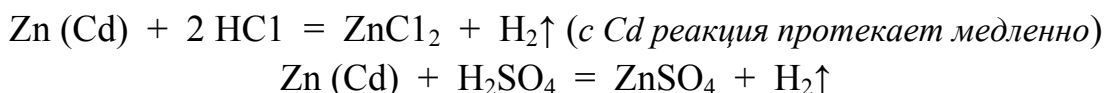
При обычной температуре сухой воздух и кислород не действуют на ртуть. В присутствии следов воды ртуть покрывается серым слоем оксида ртути. При нагревании на воздухе ртути до 350 °С образуется оксид ртути(II) красного цвета, который при температуре 500°С разлагается на элементы:



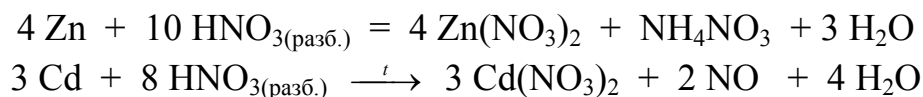
Металлическая ртуть взаимодействует с галогенами, серой, селеном при обычной температуре:



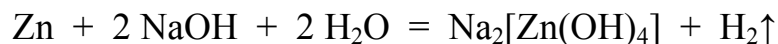
Цинк и кадмий в ряду напряжений находятся левее водорода, поэтому они растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода:



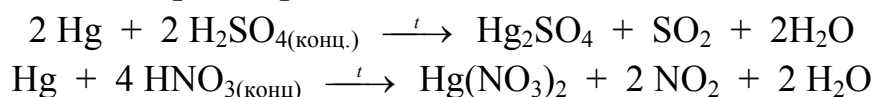
Цинк и кадмий растворяются в концентрированных серной и азотной кислотах:

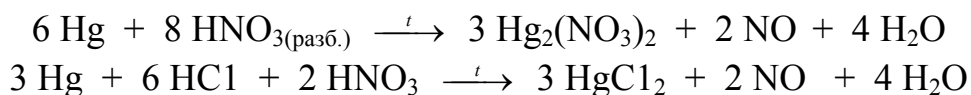


Цинк, кроме того, растворяется в водных растворах щелочей. Кадмий и ртуть в щелочах не растворяются.

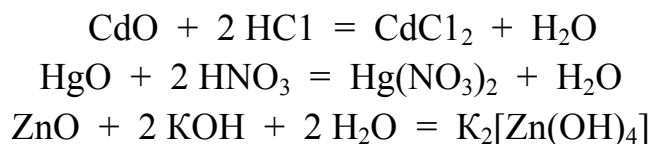


Ртуть находится в электрохимическом ряду металлов после водорода, поэтому растворяется в концентрированной серной кислоте, азотной кислоте и царской водке при нагревании:

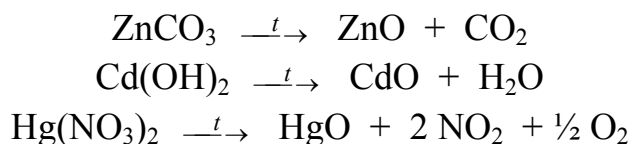




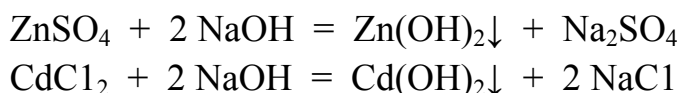
**Свойства оксидов и гидроксидов.** Оксиды металлов подгруппы цинка в воде практически не растворяются. В ряду **ZnO – CdO – HgO** основные свойства усиливаются. Оксид цинка проявляет амфотерные свойства, оксиды кадмия и ртути(II) – основные. Все оксиды растворяются в кислотах, оксид цинка растворяется и в растворах щелочей:



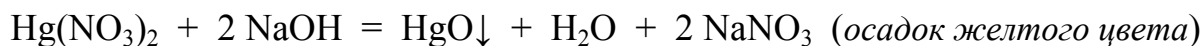
Получают оксиды разложением карбонатов, нитратов и гидроксидов этих металлов при нагревании:



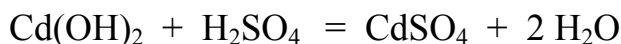
Гидроксиды цинка и кадмия образуются при взаимодействии растворов солей этих металлов с эквивалентными количествами щелочей:



Гидроксид ртути(II) неустойчив, разлагается сразу же в момент образования:



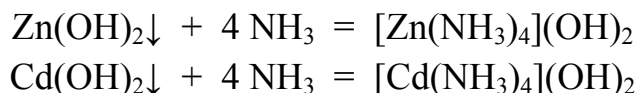
Гидроксиды цинка и кадмия легко растворяются в кислотах:



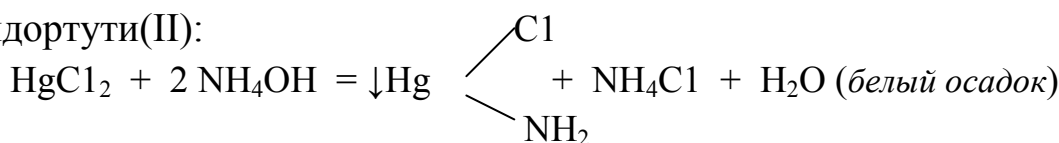
Гидроксид цинка легко растворяется в избытке щелочи, гидроксид кадмия в щелочах растворяется только при кипячении с концентрированной щелочью с образованием гидроксокомплексов:



Гидроксиды цинка и кадмия растворяются в водном растворе аммиака с образованием комплексных соединений – аммиакатов:



При действии аммиака на галогениды ртути(II) получают галогениды амидортути(II):



Соли цинка подвергаются гидролизу и их водные растворы имеют  $\text{pH} < 7$ . Соли кадмия подвергаются гидролизу в меньшей степени.

Все соединения элементов подгруппы цинка ядовиты. Токсичность соединений II-Б группы увеличивается от цинка к ртути, поэтому особенно ядовиты соединения кадмия и ртути, поскольку они плохо выводятся из организма. Для сбора пролитой металлической ртути используют амальгамированные медные и жестяные пластины и кисточки. Дезактивация проводится обработкой порошкообразной серой или раствором  $\text{FeCl}_3$ .

Цинк и кадмий используют для изготовления различных сплавов и для поверхностной защиты металлов (железа) от коррозии. Оксид цинка используют для изготовления цинковых белил, обладающих хорошей кроющей способностью и химической стойкостью. Сульфат цинка применяют как противогнилостное средство для пропитки древесины. Хлорид цинка – для изготовления минеральных красок, для очистки поверхности металла при пайке латуни, меди, железа. Соли кадмия применяют для изготовления красок, отличающихся разнообразием цветов и яркостью.

Ртуть широко используется в электротехнической промышленности: для изготовления выпрямителей переменного тока, ламп дневного света, ртутных кварцевых ламп. Соли ртути используются в качестве ядохимикатов в сельском хозяйстве, медицине и для изготовления красок. Соль мышьяковой кислоты  $\text{HgHAsO}_4$  используется для производства водонепроницаемых и необрастаемых красок для морских судов. Сульфат ртути(II) используется как катализатор в синтезе некоторых органических продуктов.

### 9.1. Лабораторная работа. Свойства цинка и его соединений

**Цель работы.** *Изучить свойства металлов подгруппы цинка и их соединений. Установить зависимость кислотно-основных свойств соединений подгруппы цинка от положения металла в группе. Применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений.*

#### Опыт 1. *Взаимодействие цинка с кислотами*

В три пробирки внесите примерно по 0,5–1 мл разбавленных кислот: серной, соляной и азотной. В каждую пробирку поместите по одной грануле цинка. Для ускорения реакции содержимое пробирок можно слегка

подогреть. Что происходит? Слейте разбавленные кислоты и налейте в те же пробирки с цинком по 1 мл тех же концентрированных кислот (тяга!).

Над пробирками с концентрированными серной и азотной кислотами подержите влажную лакмусовую бумажку. Изменяется ли цвет бумаги? Какой газ выделяется? Составьте уравнения реакций и на основании электронно-ионных уравнений расставьте коэффициенты.

**Опыт 2.** *Взаимодействие цинка со щелочами*

К 1 мл раствора гидроксида натрия добавьте гранулу цинка, пробирку слегка подогрейте. Что происходит? Какой газ выделяется?

**Опыт 3.** *Получение и свойства гидроксида цинка*

К 0,5–1 мл раствора соли цинка добавьте по каплям разбавленный раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков характер и цвет осадка? Разделите осадок на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель разбавленной соляной или серной кислоты и перемешайте раствор, в другую – гидроксида натрия. Растворяется ли осадок в кислоте и щелочи? Сделайте вывод о свойствах гидроксида цинка. Составьте уравнения всех реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

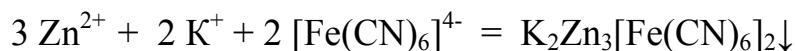
**Опыт 4.** *Гидролиз солей цинка*

С помощью универсального индикатора или лакмусовой бумажки определите характер среды в растворе любой соли цинка, нанеся каплю раствора соли на индикаторную бумажку. Определите характер среды в растворе этой соли. Какая из двух солей: цинка или кадмия, должна подвергаться гидролизу в большей степени? Почему? Сделайте вывод о свойствах гидроксидов цинка и кадмия. Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

**Опыт 5.** *Образование малорастворимых сульфидов цинка*

В две пробирки поместите по 0,5–1 мл раствора соли цинка. В одну пробирку добавьте несколько капель раствора сульфида аммония, а во вторую – раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Отметьте окраску образовавшихся осадков. Проверьте растворимость осадков в кислоте и щелочи, добавив в каждую пробирку по 2–3 капли раствора соляной кислоты и щелочи.

При добавлении к нейтральному или слабокислому раствору соли цинка гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли) образуется белый осадок:



Осадок нерастворим в разбавленной соляной кислоте, но растворим в щелочах. Составьте уравнения всех реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

#### **Опыт 6.** *Образование аммиачных комплексных соединений цинка*

В пробирку внесите примерно 0,5–1 мл раствора сульфата цинка, затем в пробирку по каплям добавьте раствор аммиака до образования осадка. Отметьте характер и цвет осадка. Затем в пробирку добавьте по каплям избыток раствора аммиака до полного его растворения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Сравните силу оснований  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . Напишите уравнения диссоциации этих оснований. Сделайте вывод о комплексообразующей способности металлов главной и побочной подгрупп II группы.

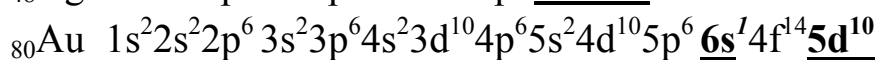
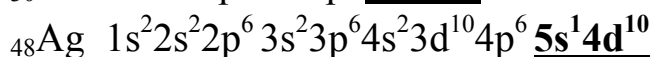
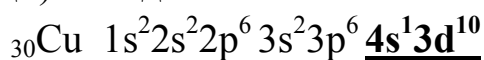
### **Контрольные вопросы и задачи**

1. Какое место в ряду напряжений занимают Zn, Cd, Hg? Как это отражается на их реакциях с кислотами? Может ли кадмий вытеснять цинк и ртуть из растворов их солей?
2. Химически чистый цинк медленно растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах. Почему интенсивность взаимодействия с кислотами резко возрастает, если коснуться металла медной проволокой или добавить в раствор кислоты соль меди?
3. До каких продуктов может восстанавливать Zn азотную кислоту по мере ее разбавления? Напишите уравнения этих реакций.
4. Укажите возможные продукты восстановления серной кислоты цинком и напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Почему гидроксид цинка растворяется и в щелочах и в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тогда как гидроксид кадмия растворяется только в избытке раствора аммиака? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.
6. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении щелочи к раствору, содержащему ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ?
7. Какие свойства гидроксидов цинка и кадмия позволяют сделать вывод об относительной величине степени гидролиза их солей? Напишите уравнение гидролиза той соли, которая подвергается гидролизу в большей степени.

8. Можно ли, пользуясь индикатором (каким?) различить растворы хлоридов бария и цинка? Какие еще реагенты можно использовать для этих же целей?
9. Как можно отличить сплав цинка с медью от чистой меди?
10. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при следующих превращениях:  $Zn \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow ZnCl_2$
11. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при следующих превращениях:  $Cd \rightarrow CdSO_4 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow CdCl_2 \rightarrow Cd(OH)_2$
12. Цинковую пластинку массой 70 г поместили в раствор нитрата свинца(II). Через некоторое время масса пластинки стала равна 88,4 г. Какая масса цинка перешла в раствор в виде ионов? Какая масса свинца осела на пластинке?
13. Смесь медных и цинковых опилок массой 1,5 г обработали избытком соляной кислоты. Определите массовые доли металлов в смеси, если в реакции выделилось 560 мл водорода (н.у.).

## 10. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ

В побочной подгруппе I группы периодической системы (или подгруппы меди) находятся d-элементы: медь, серебро и золото.



Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана как  $(n-1)d^{10} ns^1$ , валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням. В нормальном состоянии атомы элементов главной и побочной подгрупп первой группы имеют на внешнем слое по одному электрону, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства. Отличие в строении атомов элементов от главной подгруппы состоит в том, что кроме s-электронов, к валентным электронам относятся и d-электроны с предвнешнего слоя. Общей степенью окисления d-элементов I группы является +1, но устойчива она только у серебра за счет особой устойчивости  $4d^{10}$  конфигурации. Конфигурации  $3d^{10}$  и  $5d^{10}$  в большей степени подвержены возбуждению и распариванию d-электронов, поэтому у меди появляется устойчивая степень окисления +2, а у золота – степень окисления +3. Металлы подгруппы меди имеют характерную окраску. Медь окрашена в медно-красный цвет, серебро – в серебристо-белый цвет, золото – в золотисто-желтый цвет. Металлы подгруппы меди – вязкие, ковкие и тягучие металлы. Плавятся эти металлы

при температуре около 1000 °С, характеризуются низкой летучестью, но имеют высокую электропроводность и теплопроводность. Легко образуют сплавы как между собой, так и с другими элементами. Из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 3420 м, получить листочки толщиной 0,0002 м.

Высокие температуры плавления и кипения, значительно более высокие значения плотности и твердости металлов подгруппы меди, по сравнению со щелочными металлами, обусловлены меньшими размерами их атомов и более плотной упаковкой в кристаллической решетке (табл. 11).

Таблица 11

Некоторые свойства элементов подгруппы меди

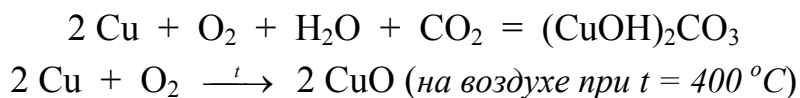
Элемент	Валентные электроны	Радиус, нм		Температура плавления, °С	Потенциал ионизации I <sub>1</sub> , эВ	Плотность металла, г/см <sup>3</sup>	Стандартный электродный потенциал, Ме/Ме <sup>3+</sup>	ОЭО
		Атомный	Ионный Ме <sup>+1</sup>					
Медь	4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	0,128	0,032	1084	9,39	8,96	+0,34 (+2) +0,52 (+1)	1,9
Серебро	5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	0,144	0,054	960	8,99	10,50	+0,799 (+1)	1,9
Золото	6s <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup>	0,144	0,063	1063	10,43	19,3	+1,5 (+3) +1,7(+1)	2,4

В связи с резко возрастающим зарядом ядра атомов этих элементов, по сравнению с атомами соответствующих s-элементов I группы, сила притяжения превышает взаимное отталкивание электронов. Поэтому металлы подгруппы меди резко отличаются от щелочных металлов своим отношением к кислороду, воде, разбавленным кислотам и растворам солей других металлов. Сродство к кислороду металлов подгруппы меди меньше, чем у металлов побочной подгруппы II группы, и значительно меньше, чем у металлов главной подгруппы I группы.

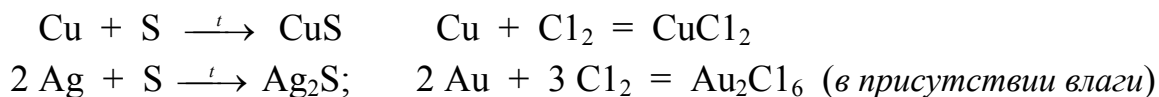
Низкая химическая активность металлов подгруппы меди обуславливает возможность существования этих металлов в природе в свободном состоянии. Золото в природе преимущественно находится в свободном состоянии.

В электрохимическом ряду металлов все металлы подгруппы меди стоят после водорода. В ряду **Cu – Ag – Au** химическая активность уменьшается. С кислородом непосредственно взаимодействует только

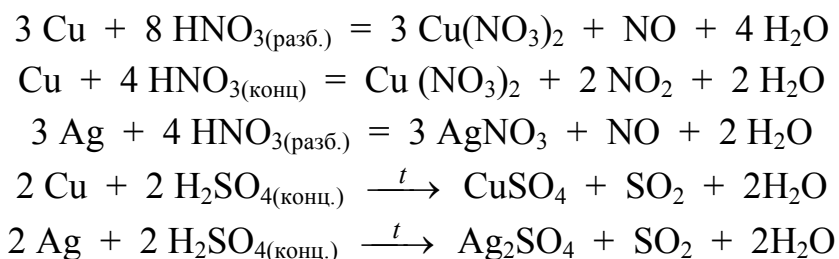
медь, с серой – медь и серебро, с галогенами – все три металла (Au – при нагревании). На воздухе медь покрывается плотной зеленой пленкой:



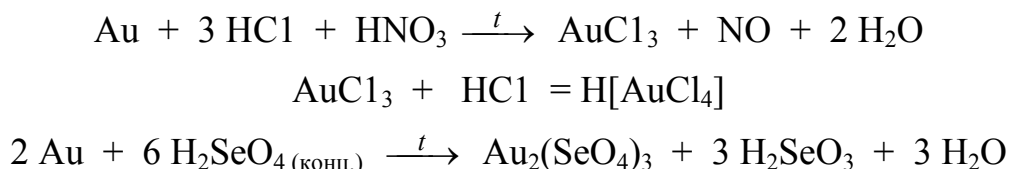
При нагревании медь легко соединяется с галогенами, серой, фосфором. Серебро образует прочные соединения с серой и селеном:



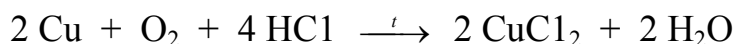
Металлы подгруппы меди не растворяются в кислотах, анионы которых не проявляют окислительных свойств (в соляной, разбавленной серной кислоте и т. д.). Медь и серебро растворяются в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте:



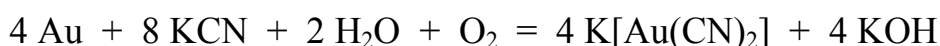
Золото растворяется в царской водке и концентрированной селеновой кислоте при нагревании:



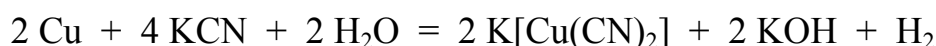
Реакцию взаимодействия с селеновой кислотой можно использовать для отделения золота от серебра. В присутствии кислорода и при высокой температуре медь и серебро взаимодействуют с хлористым водородом:



Металлы подгруппы меди устойчивы к действию растворов и расплавов гидроксидов щелочных металлов, но могут взаимодействовать с цианидами щелочных металлов с образованием комплексных соединений:



Реакция с медью протекает в отсутствие окислителя:

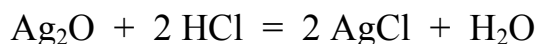
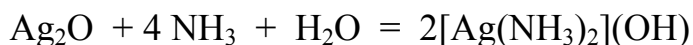




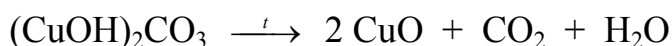
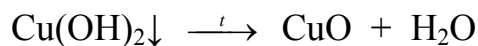
**Свойства соединений подгруппы меди.** С кислородом непосредственно взаимодействует только медь. Оксиды серебра и золота со степенью окисления +1 получают косвенным путем:



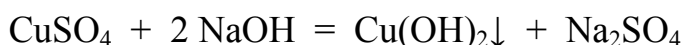
Оксиды типа  $\text{Me}_2\text{O}$  не взаимодействуют с водой, легко растворяются в избытке аммиака и могут взаимодействовать с кислотами:



Оксид  $\text{CuO}$  получают разложением при нагревании гидроксида меди(II) или гидроксокарбоната меди(II):



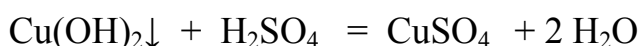
Все оксиды металлов подгруппы меди нерастворимы в воде, поэтому гидроксиды этих элементов получают косвенным путем:



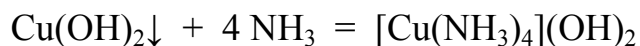
Гидроксиды меди(I) и серебра(I) и золота(III) неустойчивы, мало растворимы и легко разлагаются на оксид и воду:



Гидроксид меди(II) нерастворим в воде, легко растворяется в кислотах:



При нагревании растворяется в концентрированных растворах щелочей и легко растворяется в водном растворе аммиака:



Общим свойством металлов подгруппы меди является большая склонность к комплексообразованию, что не характерно для металлов главной подгруппы.

Медь широко используют для получения разнообразных медных сплавов: бронза, латунь, мельхиор и т. д. Основное использование меди – изготовление проводов, обладающих малым электрическим сопротивлением. Из соединений меди широко используют  $\text{CuSO}_4$  как составную часть многих препаратов для борьбы с вредителями и болезнями сельско-

хозяйственных культур. Оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  используется как полупроводник для изготовления выпрямителей переменного тока. Галогениды серебра идут на изготовление светочувствительных фотопластинок, фотобумаг и пленок. Золото в основном используют для покрытия различных изделий. Антисептические свойства растворимых солей серебра известны давно и широко используются в настоящее время. Вода в серебряных сосудах не подвергается микробному загрязнению и долго не портится. Препараты серебра используют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие вещества.

### 10.1. Лабораторная работа. Свойства меди и ее соединений

**Цель работы.** Изучить свойства меди и ее соединений. Исследовать комплексообразующие свойства ионов меди. Применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений.

**Опыт 1.** *Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам*

В три пробирки поместите по кусочку меди и добавьте по 0,5–1 мл разбавленных кислот: в первую – соляной, во вторую – серной и в третью – азотной. (Тяга!). Во всех ли пробирках со временем появляется голубое окрашивание, характерное для ионов меди(II)?

Слейте разбавленные кислоты, ополосните дистиллированной водой металл в пробирках. Добавьте к металлу в пробирках по 1 мл концентрированных растворов тех же кислот. Что происходит? Осторожно подогрейте пробирки с растворами, если реакция идет медленно. Во всех ли пробирках протекает реакция? Составьте уравнения реакций и на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

**Опыт 2.** *Взаимодействие оксида меди(II) с кислотами*

В пробирку поместите 1–2 кристаллика оксида меди(II) и прибавьте 5–6 капель разбавленной соляной или серной кислоты. Что происходит? Изменяется ли окраска раствора? Чем это можно объяснить? Составьте уравнение реакции.

**Опыт 3.** *Получение и исследование свойств гидроксида меди(II)*

В пробирку внесите около 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Разделите

осадок на четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3–4 капли серной кислоты, во вторую – такое же количество капель раствора щелочи, в третью – несколько капель раствора аммиака. Что происходит в пробирках? Во всех ли пробирках происходит растворение осадка?

Четвертую пробирку с осадком нагрейте до кипения. Изменяется ли цвет осадка? Составьте уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной форме. Сделайте вывод о свойствах гидроксида меди(II). Какое основание является более сильным основанием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ? Почему? Напишите уравнения диссоциации этих оснований.

#### **Опыт 4.** *Гидролиз солей меди(II)*

На универсальную или лакмусовую индикаторную бумагу нанесите по капле раствора сульфата или хлорида меди(II). Определите характер среды в растворе соли. О каких свойствах гидроксида меди(II) говорят реакции гидролиза солей меди(II)? Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

#### **Опыт 5.** *Получение малорастворимых солей меди(II)*

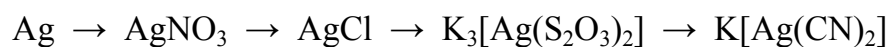
В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора сульфата меди(II). В первую пробирку прилейте такой же объем гексацианоферрата(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , во вторую тиоцианата (роданида) калия или аммония, в третью – сульфида натрия. Отметьте окраску образующихся осадков. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

### **Контрольные вопросы и задачи**

1. На основе электронного строения объясните эффект «провала» электрона для d-элементов первой группы.
2. Сравните строение и радиусы атомов d- и s-элементов первой группы, находящихся в одном периоде. Объясните причину различия в свойствах элементов цезия и золота.
3. Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? В чем можно растворить данные металлы? Составьте уравнения соответствующих реакций.
4. Составьте уравнения реакций, объясняющих потемнение серебряных предметов на воздухе и образование зеленого налета, образующегося на поверхности медных изделий.
5. На каком характерном для d-элементов свойстве серебра и золота основан

цианидный способ их получения в промышленности? Напишите уравнения соответствующих реакций.

6. Напишите уравнения реакций взаимодействия меди и серебра с разбавленной и концентрированной азотной кислотой, с концентрированной горячей серной кислотой?
7. Какой объем 20 % раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,115 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для полного растворения 20 г меди?
8. К 12,8 г медных опилок прилили 50 мл горячего концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей 94% ( $\rho = 1,831 \text{ г/см}^3$ ). Полностью ли растворится медь? Какой объем газа (н.у.) выделится при этом?
9. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



10. Составьте уравнения реакций, протекающих, при осуществлении следующих превращений:



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства элементов зависят от их электронного строения и, следовательно, от положения элемента в периодической таблице. В соответствии с электронным строением атомов элементы подразделяют на металлы и неметаллы. У металлов число электронов на внешнем слое, как правило, 1–2, у неметаллов – 5–7. Элементы, имеющие на внешнем слое 3–4 электрона, чаще проявляют амфотерные свойства. В этом случае свойства элементов в значительной степени зависят и от радиуса атома. Число элементов, проявляющих свойства металлов, гораздо больше по сравнению с числом элементов, характеризующихся неметаллическими свойствами. По мере заполнения наружной электронной оболочки число электронов на внешнем слое у элементов растет, а радиус уменьшается, поэтому энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность у элементов увеличиваются. В связи с этим в периоде металлические свойства у элементов уменьшаются, а неметаллические свойства увеличиваются.

В группе с увеличением порядкового номера радиусы атомов увеличиваются, в связи с этим в группе у элементов энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность уменьшаются. Поэтому металлические свойства элементов в группе увеличиваются, а неметаллические свой-

ства элементов – уменьшаются.

Металлические свойства элементов определяются способностью атомов при взаимодействии *отдавать* электроны, т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов восстановительные свойства.

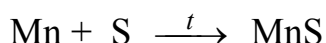
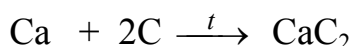
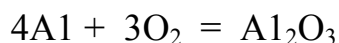
Неметаллические свойства элементов определяются способностью атомов *принимать* электроны, т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов окислительные свойства.

Металлы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют основные оксиды, гидроксиды которых проявляют основные свойства. Неметаллы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют кислотные оксиды, гидроксиды которых проявляют кислотные свойства. В периоде основные свойства у соединений уменьшаются, кислотные – увеличиваются. В группе сверху вниз основные свойства у соединений увеличиваются, а кислотные свойства – уменьшаются.

Если элемент может образовывать соединения с разными степенями окисления, то свойства соединений будут зависеть от степени окисления элемента. С увеличением степени окисления элемента основные свойства соединений уменьшаются, а кислотные свойства соединений увеличиваются.

К основным типам химических реакций, свойственных атомам металлов и неметаллов, можно отнести следующие реакции.

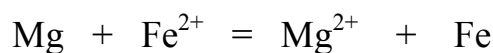
1. *Взаимодействие металлов с неметаллами.* В этих реакциях атомы металлов являются окислителями, неметаллов – восстановителями. Металлы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют основные оксиды, неметаллы – кислотные оксиды. Взаимодействие металлов с неметаллами зависит от их активности, может протекать при обычных условиях или при нагревании:



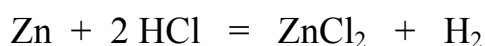
В результате реакций образуются оксиды, карбиды, сульфиды, галогениды или нитриды.

2. *Взаимодействие металлов с катионами других металлов.* Возможность протекания таких реакций определяется положением металлов в

электрохимическом ряду металлов. Более активные металлы могут вытеснять из растворов солей менее активные металлы, например:



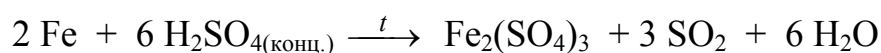
3. *Взаимодействие с кислотами.* Для металлов и соединений металлов, проявляющих основные свойства, характерны реакции с кислотами. Хлороводородная (соляная) кислота и разбавленная серная кислоты проявляют окислительные свойства по отношению к металлам только за счет ионов  $\text{H}^+$ . Поэтому эти кислоты могут взаимодействовать только с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода.



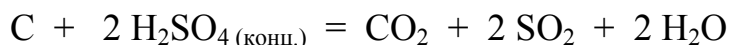
Концентрированная серная кислота является окислителем за счет иона  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{S}^{+6}$ ), поэтому может взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений и до водорода, и с некоторыми металлами, расположенными в этом ряду после водорода.

В зависимости от активности металла серная концентрированная кислота восстанавливается до  $\text{SO}_2$  (Sn, Bi) или с наиболее активными металлами до S или  $\text{H}_2\text{S}$  (Ca, Mg).

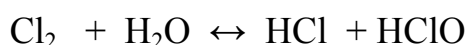
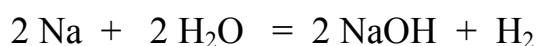
Азотная кислота (разбавленная и концентрированная) может быть окислителем только за счет иона  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{N}^{+5}$ ). В зависимости от активности металла и концентрации кислоты азотная кислота может восстанавливаться до  $\text{NO}_2$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



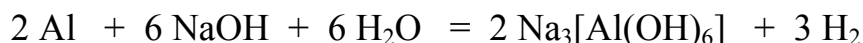
Для неметаллов реакция взаимодействия с кислотами менее характерна. Неметаллы могут взаимодействовать только с кислотами-окислителями ( $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), образуя соединения с кислотными свойствами:



4. *Взаимодействие с водой.* С водой взаимодействуют только наиболее активные металлы (s-элементы), из неметаллов с водой взаимодействуют только галогены, например:



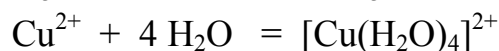
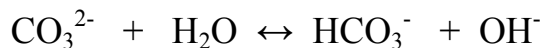
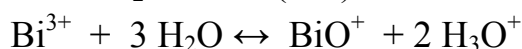
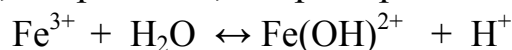
5. *Взаимодействие со щелочами.* Со щелочами могут взаимодействовать только металлы, проявляющие амфотерные свойства (Al, Be, Zn и др.), образуя при этом гидроксокомплексы:



Со щелочами многие неметаллы довольно легко взаимодействуют, например:



6. Взаимодействие с молекулами воды катионов металлов и анионов различных кислот. Сюда относятся реакции гидролиза, образования оксокатионов и оксоанионов, гидратации, например:



Знание законов химии необходимо будущему инженеру, чтобы более здраво рассуждать о современных проблемах, которые касаются науки и промышленности, и затем грамотно их решать, не нанося вреда окружающей среде. Знание законов и их применение может способствовать созданию новых материалов, установок, приборов и совершенствовать существующие технологии на различных предприятиях. Для развития новой техники и создания новых технологий необходимы новые материалы с особыми свойствами, которых нет в природе. Их и дает химия. В то же время отходы многих промышленных предприятий, химических производств, энергетических установок, транспорта стали угрожать существованию человечества. Недостаточная химическая подготовка инженеров способствует созданию экологически опасных производств, фантастическим потерям от коррозии металлов, использованию устаревших материалов и методов обработки и т. д.

В своей будущей профессиональной деятельности вам как инженерам, может быть, придется заниматься разработкой экологически чистых и безотходных технологий, создавать новые материалы, искать пути очистки окружающей среды. Это потребует знаний по химии элементов и их соединений, закономерностей протекания химических реакций. Вы сделали первые шаги на этом пути при изучении курса «Химия».

Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы металлов при 25 °С  
(Ряд напряжений металлов)

Электрод	Электродная реакция	$\varphi^\circ$ ( $E^0$ ), В	Электрод	Электродная реакция	$\varphi^\circ$ ( $E^0$ ), В
Li/Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3,045	Cd/Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0,403
Rb/Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Rb	-2,925	In/In <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = In	-0,343
K/K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K	-2,925	Co/Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0,277
Cs/Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cs	-2,923	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0,25
Ba/Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba	-2,906	Mo/Mo <sup>3+</sup>	Mo <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Mo	-0,20
Sr/Sr <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sr	-2,890	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn	-0,136
Ca/Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2,866	Pb/Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0,126
Na/Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Na	-2,714	Fe/Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Fe	-0,036
La/La <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = La	-2,522	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	0,000
Mg/Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2,363	Ge/Ge <sup>2+</sup>	Ge <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ge	+0,01
Sc/Sc <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Sc	-2,08	W/W <sup>3+</sup>	W <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = W	+0,11
Be/Be <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Be	-1,847	Sb/Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Sb	+0,20
Hf/Hf <sup>4+</sup>	Hf <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> = Hf	-1,70	Bi/Bi <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Bi	+0,215
Al/Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1,662	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	+0,337
Ti/Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ti	-1,628	Cu/Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu	+0,521
Zr/Zr <sup>4+</sup>	Zr <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> = Zr	-1,53	Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg	+0,798
Mn/Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1,180	Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag	+0,799
V/V <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = V	-1,175	Pd/Pd <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pd	+0,83
Nb/Nb <sup>3+</sup>	Nb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Nb	-1,10	Hg/Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg	+0,854
V/V <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = V	-0,87	Ir/Ir <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ir	+1,0
Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0,763	Pt/Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pt	+1,2
Cr/Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Cr	-0,744	Tl/Tl <sup>3+</sup>	Tl <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Tl	+1,25
Ga/Ga <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ga	-0,52	Au/Au <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au	+1,500
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0,440	Au/Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Au	+1,691



Таблица 2. Стандартные потенциалы ( $\varphi^\circ$ ) некоторых окислительно-восстановительных электродов в водных растворах при 298 К

Электродная реакция	$\varphi^\circ$ (E <sup>0</sup> ), В	Электродная реакция	$\varphi^\circ$ (E <sup>0</sup> ), В
1	2	3	4
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ $\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $\text{AgBr} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$ $\text{Ag}_2\text{S} + 2\bar{e} = \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	+0,799 -0,290 +0,222 +0,073 -0,7	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	+0,790 +0,940 +0,960 +0,010 +1,000 +1,290 -0,15
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$ $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$ $[\text{AlF}_6]^{3-} + 3\bar{e} = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-1,67 -2,350 -0,71	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$ $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,250 +0,49
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{AsH}_3$ $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,240 -0,71 +0,559	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$ $\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	+1,500 +1,691 -0,61	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$ $\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$ $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} =$ $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,126 +1,685 +0,25 +1,685 -0,356 +1,456
$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$ $\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,215 +1,8	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7}) + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	+0,401 +0,682 +1,229 +1,776 +0,076 +0,815 +2,08 +1,24 +1,60
$\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+1,356 +1,490 +1,630 +0,890 +0,660 +1,450 +1,470 +0,330 +1,190 +1,389 +0,360 +0,510	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$ $[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\bar{e} = [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$ $\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$ $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{S}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,19 +0,72 -0,508 +0,141 +2,01 +0,170 -0,930 +0,290 +0,30 +0,360

1	2	3	4
$\text{Co}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Co}$ $\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$ $\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,277 +1,810 +0,2 +0,1	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$ $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-0,58 -0,57 +0,450 +0,09
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,744 -0,410 -0,130		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$ $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	+1,330 +0,337 +0,153 +0,521 -0,43	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$ $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Se}$ $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,078 -0,40 +1,15 +0,741
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (водн.)	-0,49	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	-0,136 +0,150
$\text{F}_{2(\text{r})} + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$ $\text{F}_{2(\text{r})} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HF}$ (p-p)	+2,870 +3,020		
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,440 -0,036 +0,771 -0,56 +0,360 +1,700	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (1н.КCl) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ [a(Cl)=1]	+0,798 +0,854 +0,92 +0,283 +0,267
$\text{I}_{2(\text{к})} + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$ $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HIO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,536 +0,990 +1,45 +0,49 +1,090 +1,195 +0,260	$\text{Te} + 2\bar{e} = \text{Te}^{2-}$ $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$ $\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ti}$ $\text{Ti}^{3+} + \bar{e} = \text{Ti}^{2+}$ $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,92 -0,72 -1,628 -0,368 +0,100
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,180 +0,564 +0,588 +0,600 +1,510 +1,695 +1,230	$\text{Tl}^+ + \bar{e} = \text{Tl}$ $\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Tl}^+$ $\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$ $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$ $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-0,336 +1,250 -0,256 +1,00 -0,763 -1,216

Таблица 3. Названия некоторых кислот и их солей

Кислота		Название средних солей, соответствующих данным кислотам
Название	Формула	
Азотная	$\text{HNO}_3$	Нитраты
Азотистая	$\text{HNO}_2$	Нитриты
Алюминиевая ( <i>орто-</i> )	$\text{H}_3\text{AlO}_3$	Алюминаты ( <i>орто-</i> )
( <i>мета-</i> )	$\text{HAlO}_2$	( <i>мета-</i> )
Борная ( <i>орто-</i> )	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Бораты ( <i>орто-</i> )
( <i>мета-</i> )	$\text{HBO}_2$	( <i>мета-</i> )
( <i>тетра-</i> )	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	( <i>тетра-</i> )
Бромоводородная	$\text{HBr}$	Бромиды
Бромноватистая	$\text{HBrO}$	Гипобромиты
Иодоводородная	$\text{HI}$	Иодиды
Иодноватистая	$\text{HIO}$	Гипоидиты
Йодноватая	$\text{HIO}_3$	Иодаты
Кремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Силикаты
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	Перманганаты
Марганцовистая	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	Манганаты
Мышьяковая ( <i>орто-</i> )	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Арсенаты ( <i>орто-</i> )
( <i>мета-</i> )	$\text{HAsO}_3$	( <i>мета-</i> )
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Арсениты
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты
Дисерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Дисульфаты
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфиты
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	Сульфиды
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонаты
Фосфорная ( <i>орто-</i> )	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Фосфаты ( <i>орто-</i> )
( <i>мета-</i> )	$\text{HPO}_3$	( <i>мета-</i> )
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	Фосфиты
Дифосфорная	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфаты
Фтороводородная	$\text{HF}$	Фториды
Хлороводородная	$\text{HCl}$	Хлориды
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	Гипохлориты
Хлористая	$\text{HClO}_2$	Хлориты
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	Хлораты
Хлорная	$\text{HClO}_4$	Перхлораты
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хроматы
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Циановодородная	$\text{HCN}$	Цианиды

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1987. – 702 с.
2. Коровин Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М.: Высшая школа, 1998. – 557 с.
3. Суворов А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994. – 624 с.
4. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1993. – 592 с.
5. Степин Б. Д. Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
6. Петров М. М. Неорганическая химия / М. М. Петров, Л. А. Михилев, Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Химия, 1976. – 480 с.
7. Ершов Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд и др. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
8. Коровин Н. В. Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова. – М.: Высшая школа, 1986. – 239 с.
9. Практикум по неорганической химии / под ред. В. И. Спицина. – М.: изд-во Моск. ун-та, 1984. – 288 с.
10. Практикум по общей и неорганической химии / под ред. Н. Н. Павлова, С. В. Петрова. – М.: Высшая школа, 1986. – 296 с.
11. Васильева З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – М.: Химия, 1979. – 336 с.
12. Платонов Ф. П. Практикум по неорганической химии / Ф. П. Платонов, З. Е. Дейкова. – М.: Высшая школа, 1985. – 255 с.
13. Калюкова Е. Н. Свойства неметаллов и их соединений: учебное пособие / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2003. – 112 с.
14. Калюкова Е. Н. Свойства металлов и их соединений: учебное пособие / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2009. – 157 с.