

Министерство образования Российской Федерации  
Ульяновский государственный технический университет

# **СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

для студентов нехимических инженерных специальностей  
и специальности "Инженерная экология"

Ульяновск 2002

**УДК 541 (075)**

**ББК 24.12 я 7**

**С 25**

**Автор: Е.Н. Калюкова**

**Рецензенты:** канд. хим. наук, доцент, зав. каф. химии УГПУ  
А.Ф. Зинковский,  
канд. хим. наук, доцент УлГУ А.Ф. Лисин

*Утверждено редакционно-издательским советом УлГТУ в качестве учебного пособия*

**С 25 Свойства неметаллов и их соединений:** Учебное пособие / Е.Н. Калюкова.- Ульяновск: УлГТУ, 2002 - с.

**ISBN 5 – 89146 – 184 – 6**

Составлено в соответствии с новым Образовательным стандартом и типовыми программами курса химии для студентов, обучающихся по инженерным нехимическим специальностям и специальности "Инженерная экология"

УДК 541 (075)  
ББК 24.12 я 7

Учебное издание  
КАЛЮКОВА Евгения Николаевна  
**Свойства неметаллов и их соединений**  
Учебное пособие

Редактор Н.А. Евдокимова

Изд. лиц. 020640 от 22.10.97. Подписано в печать 20.11.01. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Усл. печ. л. .... Уч.-изд. л. .... Тираж 100 экз. Заказ ....

Ульяновский государственный технический университет  
432027, Ульяновск, ул. Сев. Венец, 32  
Типография УлГТУ, 432027, Ульяновск, ул. Сев. Венец, 32

ISBN 5 – 89146 – 184 – 6

©

© Оформление, УлГТУ, 2002

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Общая характеристика неметаллов.....	4
2. Водород и его соединения 8.....	8
3. Свойства неметаллов VII-A группы. Галогены.....	12
3.1. Общая характеристика галогенов.....	12
3.2. Соединения галогенов с водородом.....	18
3.3. Кислородсодержащие соединения галогенов.....	21
3.4. Лабораторная работа "Галогены и их соединения".....	30
Контрольные вопросы и задачи.....	34
4. Свойства неметаллов VI-A группы.....	35
4.1. Общая характеристика элементов шестой группы главной подгруппы.....	35
4.2. Кислород и его соединения.....	36
4.3. Сера и ее соединения.....	40
4.4. Элементы подгруппы селена.....	49
4.5. Лабораторная работа "Кислород. Пероксид водорода".....	54
4.6. Лабораторная работа "Сера и ее соединения".....	56
Контрольные вопросы и задачи.....	60
5. Свойства неметаллов VA-группы.....	61
5.1. Общая характеристика неметаллов пятой группы.....	61
5.2. Свойства азота и его соединений.....	62
5.3. Фосфор и его соединения.....	69
5.4. Мышьяк и сурьма.....	74
5.5. Лабораторная работа «Азот и его соединения».....	78
Контрольные вопросы и задачи.....	83
5.6. Лабораторная работа «Фосфор и его соединения».....	84
Контрольные вопросы и задачи.....	86
6. Свойства неметаллов IV-A группы.....	86
6.1. Общая характеристика неметаллов четвертой группы.....	86
6.2. Свойства углерода и его соединений.....	87
6.3. Свойства кремния и его соединений.....	93
6.3. Лабораторная работа «Свойства углерода и его соединений».....	99
Контрольные вопросы и задания.....	102
6.4. Лабораторная работа «Свойства кремния и его соединений».....	102
Контрольные вопросы и задания.....	104
7. Свойства неметаллов третьей III A – группы.....	105
7.1. Лабораторная работа «Свойства бора и его соединений».....	110
Контрольные вопросы и задачи.....	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112

## Неметаллы

### 1. Общая характеристика неметаллов

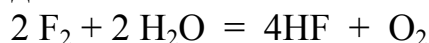
Неметаллические свойства элементов определяются способностью атомов «принимать» электроны, т.е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов окислительные свойства. К неметаллам относятся элементы с большой энергией ионизации, большим сродством к электрону и минимально возможным радиусом атома.

Число неметаллов, известных в природе по сравнению с металлами относительно невелико. Из всех элементов неметаллическими свойствами обладают 22 элемента, остальные элементы характеризуются металлическими свойствами. Ряд элементов проявляет амфотерные свойства.

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

■ - металлы; ▨ - амфотерные металлы; □ - неметаллы;

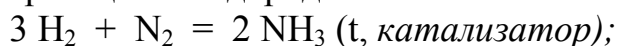
Неметаллы в основном располагаются в правой верхней части периодической системы. По мере заполнения наружной электронной оболочки число электронов на внешнем слое у неметаллов растет, а радиус уменьшается, поэтому они в большей степени стремятся присоединять электроны. В связи с этим неметаллы характеризуются более высокими значениями энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности по сравнению с атомами металлов и поэтому у них преобладают окислительные свойства, т.е. способность атомов присоединять электроны. Особенно ярко окислительные свойства выражены у атомов неметаллов 6 и 7 групп второго и третьего периодов. Самый сильный окислитель – фтор. Он окисляет даже воду и некоторые благородные газы:

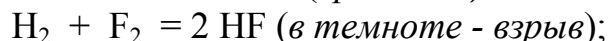
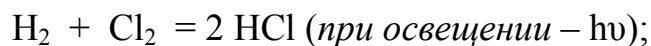


Окислительные свойства неметаллов зависят от численного значения электроотрицательности атома и увеличиваются в следующем порядке:

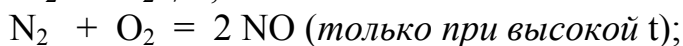
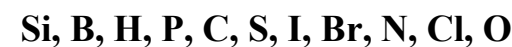


Такая же закономерность в изменении окислительных свойств характерна и для простых веществ соответствующих элементов. Ее можно наблюдать на примере реакций с водородом:

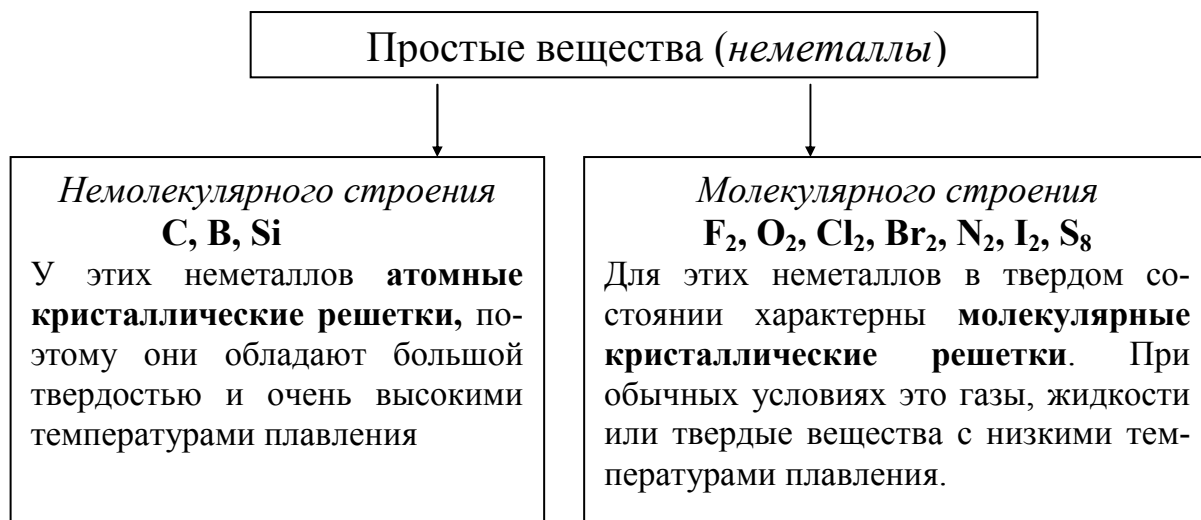




Восстановительные свойства у атомов неметаллов выражены довольно слабо и возрастают от кислорода к кремнию:



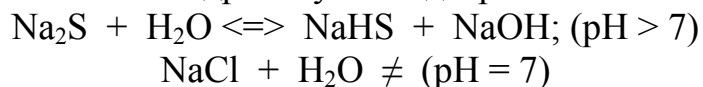
Благородные газы в виде простых веществ одноатомны (He, Ne, Ar и т.д.). Галогены, азот, кислород, водород как простые вещества существуют в виде двухатомных молекул ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ). Остальные неметаллы могут существовать при нормальных условиях, как в кристаллическом состоянии, так и в аморфном состоянии. Неметаллы в отличие от металлов плохо проводят теплоту и электрический ток.



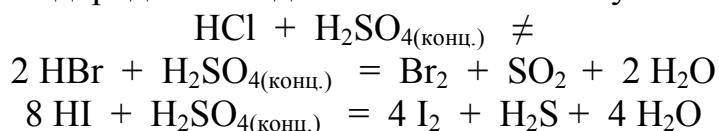
**C, B, Si** – имеют сходное строение и обладают некоторыми общими свойствами. Эти элементы в виде простых веществ существуют в нескольких аллотропных модификациях – в кристаллическом и аморфном состоянии. Кристаллические видоизменения C (алмаз), Si и B обладают большой твердостью, высокими температурами плавления и полупроводниковыми свойствами. Все эти элементы образуют соединения с металлами – карбиды ( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), силициды ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) и бориды ( $\text{TaB}$ ,  $\text{TaB}_2$ ). Некоторые из них обладают большой твердостью ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{TaB}$ ). Кристаллический бор B (как и кремний) имеет очень высокую температуру плавления ( $2075^\circ\text{C}$ ) и обладает большой твердостью. Электропроводность бора с повышением температуры значительно увеличивается, что дает возможность широко использовать его в полупроводниковой технике.

C неметаллами водород образует летучие соединения молекулярного типа:  $\text{H}_4\text{R}$ ,  $\text{H}_3\text{R}$ ,  $\text{H}_2\text{R}$ ,  $\text{HR}$  (кроме  $\text{BH}_3$  или  $\text{B}_2\text{H}_6$ ). 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 водо-

родных соединений неметаллов в водных растворах увеличиваются. Сероводородная кислота относится к слабым кислотам, хлороводородная кислота – к сильным кислотам. Соли сероводородной кислоты подвергаются гидролизу, соли соляной кислоты гидролизу не подвергаются:

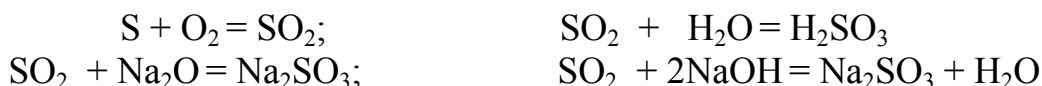


В группе с увеличением заряда ядра кислотные свойства и восстановительные свойства водородных соединений неметаллов увеличиваются:

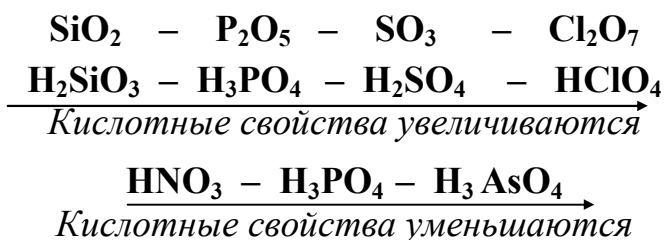


Кислородные соединения неметаллов проявляют кислотные свойства. Неметаллы при взаимодействии с кислородом (прямом или косвенном) образуют кислотные оксиды, гидроксиды которых проявляют кислотные свойства:

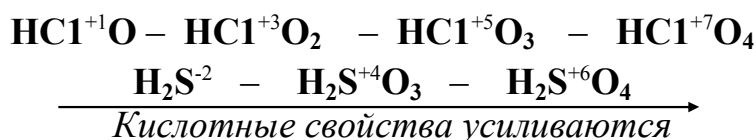
**HeMe (Э) → кислотный оксид (Э<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) → гидроксид – кислота (H<sub>x</sub>ЭO<sub>y</sub>)**



Кислотные свойства оксидов и гидроксидов в периоде увеличиваются, а группе уменьшаются.:



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



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 металлоиды. Таким образом, внутри каждого периода имеется «пограничная зона», в которой располагается элемент, проявляющий двойственные свойства. Следовательно, переход от типичного металла к типичному неметаллу в периоде происходит постепенно. Внутри больших периодов переход от металлов к неметаллам происходит плавно.

Биологическая роль химических элементов в организме человека чрезвычайно разнообразна и важна. Основу живых систем составляют только шесть элементов: *углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера*. И все эти элементы относятся к неметаллам, о свойствах которых речь пойдет ниже. На долю перечисленных неметаллов в организме человека приходится 97,4%. Для этих элементов характерным является то, что они способны образовывать разнообразные связи, этим и обуславливается большое число биомолекул, существующих в живых организмах. Кроме того, *углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера* относятся к макроэлементам, т.е. элементам, содержание которых в организме выше  $10^{-2}$  %. К микроэлементам, содержание которых в организме находится в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  %, из неметаллов относятся иод, мышьяк, фтор, бром. По значимости для жизнедеятельности элементы делятся на группы. К жизненно необходимым или незаменимым элементам относится ряд металлов (Ca, K, Na, Mg, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V) и следующие неметаллы: H, O, N, P, S, Cl, C, I. Их дефицит приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности человека. Кроме того, в организме человека постоянно находятся следующие неметаллы: Br, F, B, Si, As, Se. Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток и организмов, называют *биогенными* элементами.

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>	<div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 10px;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; border: 1px solid black; background-color: #e0e0e0; margin-right: 5px;"></div> <span>- незаменимые элементы-неметаллы, (макроэлементы)</span> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; border: 1px solid black; background: repeating-linear-gradient(45deg, transparent, transparent 2px, #ccc 2px, #ccc 4px); margin-right: 5px;"></div> <span>- биогенные неметаллы, (микроэлементы)</span> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; border: 1px solid black; background-color: #808080; margin-right: 5px;"></div> <span>- металлы</span> </div> </div>
<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>	
<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>	
<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>	
<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>	

Для организма вреден не только недостаток, но и избыток биогенных элементов. В результате недостатка или избытка того или иного элемента в организме человека могут возникать различные заболевания. Существует тесная связь между живой и неживой природой. Обычно содержание элементов в живых организмах соответствует содержанию этого элемента в земной коре. В живых организмах постоянно происходит обмен химических элементов с окружающей средой. В обмене принимают участие элементы с близкими физико-химическими характеристиками, такими, как ионный радиус, заряд иона, энергия ионизации, координационное число и т.д. Ион какого-либо элемента (особенно при его недостатке) в организме замещаться близким по химическим свойствам и ионному радиусу ионом другого элемента, чаще соседа по группе периодической системы. Этот процесс в первую очередь зависит от химического состава среды. Следовательно, нарушение естественного микроэлементного состава среды может пагубно отразиться на жизненных процессах. Поэтому так важна защита природы от неразумного загрязнения.

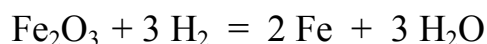
## 2. Водород и его соединения

**Общая характеристика водорода.** Элемент водород Н занимает особое положение в Периодической системе. Его помещают и в 1-группу и в 7-группу периодической системы. Но в настоящее время чаще располагают в начале подгруппы галогенов.

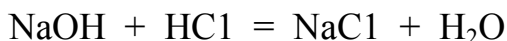
В пользу помещения водорода в начало подгруппы щелочных металлов говорят следующие аргументы:

1. Водород, как и щелочные металлы, проявляет в большинстве соединений степень окисления +1.

2. Подобно щелочным металлам, водород обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.



3. Водород и щелочные металлы легко замещают друг друга в химических реакциях.



Сходство водорода с галогенами заключается в следующем:

1. Подобно атомам галогенов, водород может присоединять электрон с образованием иона водорода  $\text{H}^-$ , который является изоэлектронным ближайшему благородному газу (He)



2. Как и легкие галогены, водород – газ при обычных условиях. Молекула водорода состоит из двух атомов ( $\text{H}_2$ ).

3. Водород в соединениях легко замещается галогенами.



4. Потенциал ионизации (первый) водорода соизмерим с потенциалами ионизации галогенов (в эВ)

$$I(\text{H}) = 13,6;$$

$$I(\text{F}) = 17,4; \quad I(\text{Cl}) = 13,0; \quad I(\text{Li}) = 5,4; \quad I(\text{Na}) = 5,2$$

5. Температуры плавления и кипения водорода соответствуют ряду галогенов:

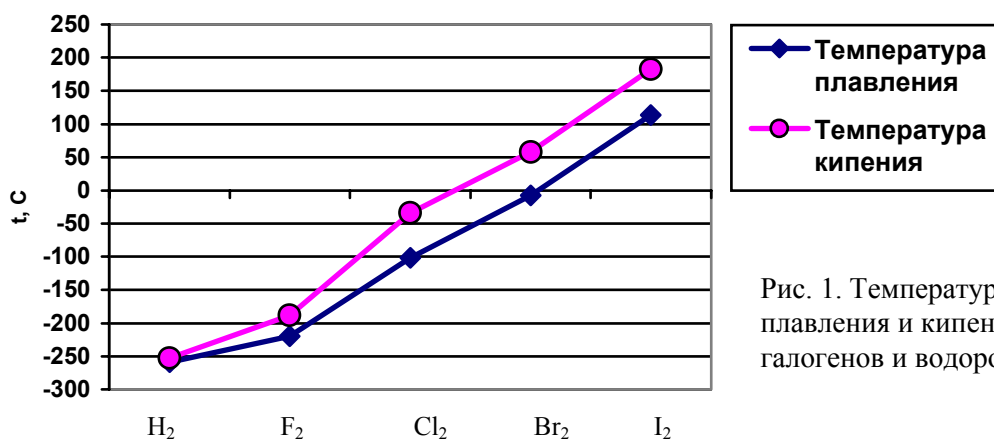


Рис. 1. Температуры плавления и кипения галогенов и водорода

Водород – один из наиболее распространенных элементов на Земле. Его общее содержание в земной коре составляет ~ 1%. В пересчете на атомар-



ные количества оказывается, что из каждых 100 атомов земной коры на долю водорода приходится 17.

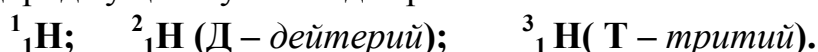
Водород – самый легкий газ из всех газов. Он бесцветен и не имеет запаха и вкуса. Он не ядовит, но при высоких концентрациях вызывает удушье и наркотическое действие. Из-за слабого межмолекулярного взаимодействия водород имеет очень низкие температуры кипения ( $-252,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и плавления ( $-259,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).  $\text{H}_2$  практически не растворяется в воде.

Под действием радиационных реакций происходит образование водорода в атмосфере:



Но в атмосфере  $\text{H}_2$  находится только в виде следов, ввиду легкой диффузии его в космическое пространство.

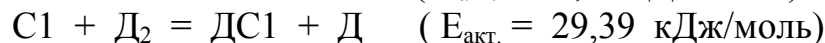
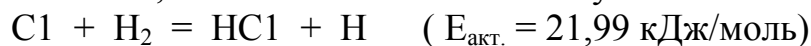
Электронная формула водорода  $1s^1$ , характерные степени окисления  $+1$  и реже  $-1$ . Водород существует в виде трех изотопов:



Кроме этого искусственно получены два неустойчивых изотопа водорода  ${}^4_1\text{H}$  и  ${}^5_1\text{H}$ . В природе 99,985 % приходится на долю легкого водорода, остальное – дейтерий. Все изотопы имеют по одному электрону, но химические и физические свойства двухатомных молекул и их соединений заметно различаются.

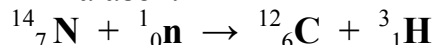
	$\text{H}_2$	$\text{D}_2$	$\text{T}_2$
$\Delta H^{\circ}_{\text{св.}}$ (кДж/моль)	431	439,3	442,7

Небольшие изменения энергии связи сильно сказываются на скоростях реакций.  $E_{\text{акт.}}$  тем выше, чем сильнее связь в молекуле



Свойства тяжелой воды отличаются от свойств  $\text{H}_2\text{O}$ : температура замерзания тяжелой воды  $4^{\circ}\text{C}$ , температура кипения  $101,42\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плотность  $1,105 \text{ г/см}^3$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ). Получают тяжелую воду в результате электролиза легкой воды с последующим вымораживанием.  $\text{D}_2\text{O}$  – не пригодна для жизненных процессов, так как более прочные связи  $\text{O} - \text{D}$  изменяют скорости биологических процессов и приводят к смещению равновесия этих процессов. Дейтерий – играет важную роль в атомной технике.  $\text{D}_2\text{O}$  – тяжелую воду используют как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

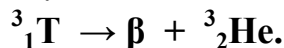
Тритий – радиоактивный изотоп водорода. Тритий выделяется при действии космического излучения на азот:



Тритий используется для получения энергии в процессе ядерного синтеза:

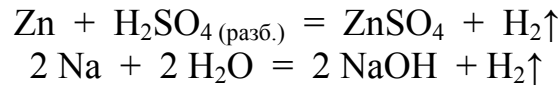


В результате радиоактивного распада ядро трития испускает  $\beta$ -частицу и превращается в ядро атома гелия:



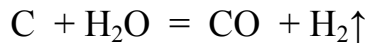
В результате замены в соединениях легкого водорода на тритий получают «меченые препараты», которые широко используют в химических исследованиях и в медицинской практике.

**Получение водорода.** В лаборатории водород чаще всего получают действием разбавленных серной или соляной кислот на цинк, а также взаимодействием активных металлов с водой:

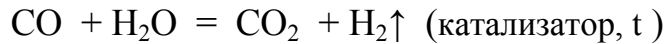


Промышленные способы получения основаны на более дешевом сырье:

а) водород получают при взаимодействии водяного пара с раскаленным углем:

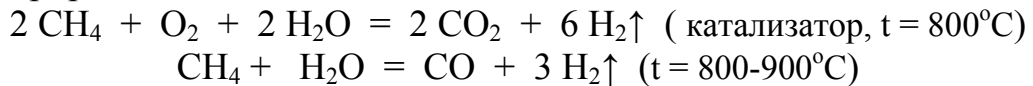


Полученная таким образом смесь называется *водяным газом*. В присутствии катализатора ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при  $500^\circ\text{C}$  оксид углерода может быть превращен в диоксид углерода:

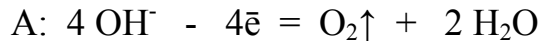
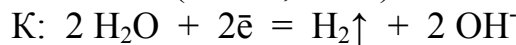


очистка от  $\text{CO}_2$  трудностей не представляет

б) из природного газа

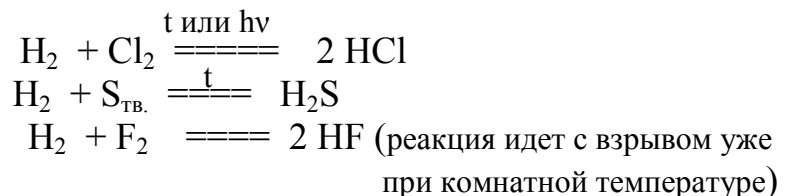


Водород высокой степени чистоты получают электролизом растворов гидроксидов щелочных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ):

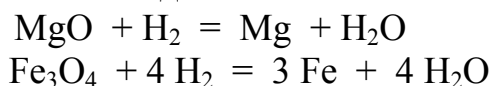


**Химические свойства водорода.** Атом водорода имеет самый маленький размер по сравнению с атомами других элементов, поэтому катион водорода (протон)  $\text{H}^+$  обладает сильной проникающей способностью в электронные оболочки атомов других элементов. Атом водорода образует с атомами наиболее электроотрицательных элементов водородные связи. По этой же причине свободный катион водорода  $\text{H}^+$  не существует в водном растворе, он соединяется с одной молекулой воды и образует катион оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

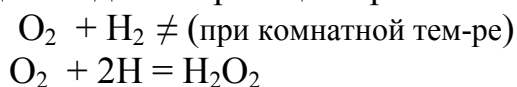
По химическим свойствам водород является довольно активным веществом. При нагревании взаимодействует со многими неметаллами:  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{Br}_2$ ;  $\text{S}$ ;  $\text{O}_2$  и др:



Водород – активный восстановитель. Широко применяется в технике для выделения металлов из солей и оксидов:

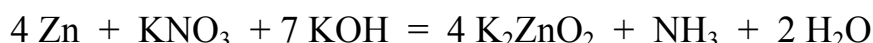


Атомарный водород (или водород в момент выделения "Н") более активный восстановитель, чем молекулярный водород  $H_2$ , так как не требуется дополнительной энергии для разрыва связи Н – Н ( 435 кДж/моль). Например, водород не взаимодействует с кислородом при комнатной температуре, а с атомарным водородом подобная реакция протекает легко:



Атомарный водород непосредственно соединяется с азотом, фосфором, серой. При комнатной температуре восстанавливает многие оксиды металлов.

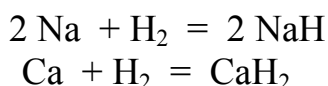
В щелочной среде цинк восстанавливает водород до атомарного состояния, а затем "Н" восстанавливает нитрат-ион до аммиака:



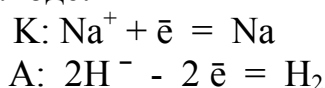
Во всех соединениях, содержащихся в живых организмах, водород имеет степень окисления +1.

Наряду со способностью отдавать электрон атом водорода может присоединять электрон, образуя отрицательный ион водорода – гидрид-ион  $H^-$ .

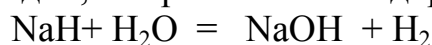
При взаимодействии с активными металлами водород выступает в роли окислителя:



Связь в таких гидридах преимущественно ионная (ионные гидриды). Водород в гидридах имеет степень окисления -1, поэтому гидриды металлов сильные восстановители ( $E^\circ_{H_2/H} = - 2,24 \text{ В}$ ). 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:



**Применение водорода.** Сравнительная дешевизна водорода делает перспективным его использование в качестве топлива. Теплотворная способность водорода выше, чем нефти и природного газа (142 кДж/г). Дейтерий и тритий применяют как термоядерное горючее. В качестве восстановителя водород широко используется при получении металлов из их оксидов. Большие количества водорода идут на производство аммиака, хлороводорода, а также на различные органические синтезы (получение метанола, гидрогенизация жиров и т.д.). Гидриды металлов используются в качестве компонентов ракетного топлива. Как сильные восстановители используются в неорганическом и органическом синтезах.

### 3. Свойства неметаллов VII-A группы. Галогены

#### 3.1. Общая характеристика галогенов.

В конце каждого периода находятся элементы, с наиболее ярко выраженными неметаллическими свойствами. Элементы VII A-группы имеют общее название "галогены" или солеобразователи. При довольно большом различии их физических свойств, они обладают большим химическим сходством.

Таблица 1

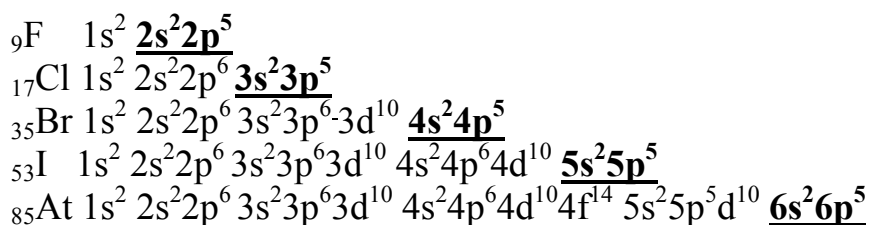
#### Физические свойства галогенов

Агрегатное состояние при 25°C		F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
		Г	Г	Ж	Т
Цвет		Светло-желтый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Темно-фиолетовый
Степень термической диссоциации молекул при 1000 °С, %		4,3	0,035	0,23	2,8
Температура °С	Плавления	-219,6	-101,3	-7,3	113,7
	Кипения	-188,1	-34,1	57,9	182,8

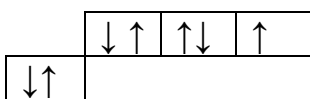
При стандартных условиях фтор и хлор – ядовитые газы, бром – токсичная летучая жидкость, йод – кристаллическое вещество фиолетового цвета. Астат – один из самых редких на Земле элементов.

Между молекулами галогенов действуют силы Ван-дер-Ваальса, которые усиливаются с увеличением заряда ядра атомов. Летучесть галогенов уменьшается, поэтому бром и йод находятся в конденсированном состоянии. Все галогены обладают резким запахом, очень токсичны. Отличаются сильным раздражающим действием на слизистые оболочки, а в больших количествах – вызывают удушье. Фтор вызывает воспаление слизистых оболочек и сильные ожоги кожи. Ожоги жидкими галогенами долго не заживают. Галогены (в молекулах которых неполярная ковалентная связь), лучше растворяются в тех растворителях, молекулы которых неполярные или малополярные (бензол, спирт и т.д.).

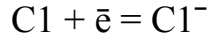
Все атомы галогенов на внешнем энергетическом уровне имеют семь электронов:



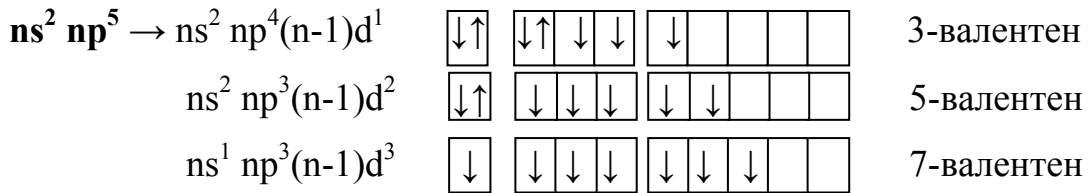
Поскольку внешняя электронная оболочка одинакова у всех галогенов  $\underline{ns^2 np^5}$ , поэтому и свойства у них аналогичны. Наличие одного неспаренного электрона обуславливает высокое средст-



во галогенов к электрону. Они энергично присоединяют еще один электрон до устойчивой восьмиэлектронной оболочки атома ближайшего инертного газа, образуя при этом отрицательный ион ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ):



Очень легко процесс присоединения электрона происходит при взаимодействии галогенов с металлами, с образованием солей  $Me^x\Gamma_x^-$ . В этом случае галогены являются одновалентными анионами и имеют степень окисления -1. Это основное состояние галогенов. В отличие от фтора атомы остальных галогенов на внешнем (валентном) энергетическом уровне имеют пять свободных d-орбиталей, поэтому могут проявлять более высокую валентность. Это может происходить за счет постепенного распаривания сначала двух пар p-электронов, а затем распаривания пары s-электронов:



Переход электронов в пределах одного и того же энергетического уровня требует гораздо меньше энергии, чем переход электронов с одного энергетического уровня на другой. Поэтому фтор бывает только одновалентным. Энергия, затрачиваемая на возбуждение атомов, окупается энергией, которая выделяется при образовании дополнительных химических связей.

У галогенов в их соединениях могут быть степени окисления от -1 до +7. Наиболее устойчивые степени окисления: -1, +1, +3, +5, +7. Фтор имеет только одну степень окисления (-1), так как он является самым электроотрицательным элементом и поэтому всегда акцептор электронов.

**Химические свойства галогенов.** За счет одиночных p-электронов галогены образуют между собой ковалентную неполярную связь по обменному механизму  $\Gamma + \cdot\Gamma = \Gamma : \Gamma$  и существуют в виде двухатомных молекул  $\Gamma_2$ . Молекулы  $\Gamma_2$  распадаются на атомы только при высоких температурах. При сопоставлении энергий связи галогенов  $\Gamma_2 \rightleftharpoons 2 \Gamma$ , обращает на себя внимание некоторая "аномалия" в характере ее изменения:

Галогены	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
$E_{св.}$ , кДж/моль	159	239	193	151

При переходе от фтора к хлору энергия связи возрастает, а затем уменьшается по мере увеличения длины связи.

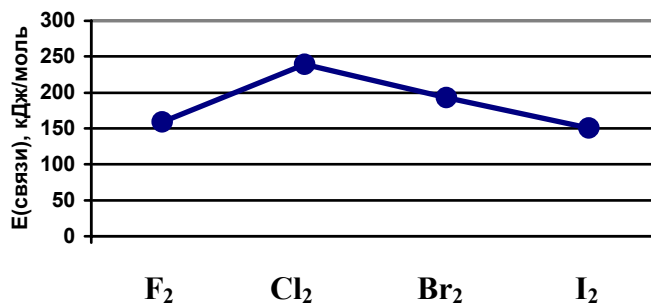


Рис. 2. Изменение энергии связи при переходе от фтора к иоду

У хлора, в отличие от фтора, на валентном энергетическом уровне есть свободные d-орбитали. Поэтому в молекуле Cl<sub>2</sub> возникают дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания свободных d-орбиталей одного атома с заполненными p-орбиталями другого атома (т. е. происходит частичное образование дополнительной π-связи), что приводит, а усилению связи в молекуле. Кратность связи в молекуле Cl<sub>2</sub> равна 1,2.



Неподеленная электронная пара одного атома по донорно-акцепторному механизму может внедряться в d-орбиталь другого атома

У брома и йода тоже существует π-дативная связь, но она менее устойчива, т.к. ослабляется σ-связь из-за увеличения длины связи и E<sub>св.</sub> уменьшается.

Таблица 2

### Некоторые свойства галогенов

Свойства галогенов	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Радиус, нм	0,072	0,099	0,114	0,133
Первый потенциал ионизации, кДж/моль (атомов)	1682	1255	1142	1008
Сродство к электрону, кДж/моль	332,7	348,7	325	290
ОЭО (по Полингу)	4,0	3,01	2,8	2,6
Энергия связи, кДж/моль	79,1	122	111	106
φ°, в	+2,87	+1,36	+1,07	+0,53
Степени окисления	-1	-1,1, 3,5,7	-1,1,3,5,7	-1,1,3,5,7

Галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями. Окислительные свойства их возрастают от йода к фтору. Они активно взаимодействуют почти со всеми элементами периодической системы.

Галогены энергично, с выделением теплоты, соединяются с металлами, образуя соли:



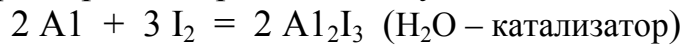
В виде порошка железо горит в хлоре без предварительного нагревания.

Фтор и хлор соединяются с большинством металлов при нормальных условиях. В отсутствие воды на поверхности металлов может образоваться плотная солевая пленка, предохраняющая металл от разрушения, поэтому сжиженный сухой хлор перевозят в стальных баллонах. С помощью сухого хлора извлекают олово из отходов белой жести, используемой главным образом для приготовления консервных банок. Сухой хлор не реагирует с железом, но взаимодействует с оловом, образуя жидкий SnCl<sub>4</sub>.

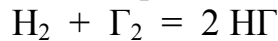
По этой же причине фтор также не взаимодействует с некоторыми металлами:



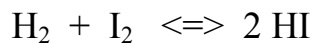
Хотя активность брома и йода значительно ниже, но и они со многими металлами могут реагировать при обычных условиях:



Галогены вступают в реакцию с водородом, образуя соединения HГ:



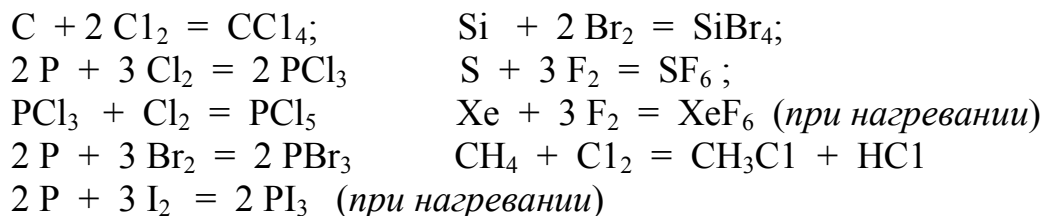
В ряду галогенов  $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$  химическая активность и окислительная способность галогенов уменьшается, в связи с увеличением радиуса и уменьшением первого потенциала ионизации. Это можно проследить на примере реакции взаимодействия галогенов с водородом. Фтор взаимодействует с водородом с взрывом, выделяя при этом большое количество энергии. Хлор при обычных условиях очень медленно взаимодействует с водородом, но на прямом солнечном свете или при нагревании реакция идет также с взрывом. Реакция водорода и хлора протекает по цепному механизму, поэтому для нее необходимо инициирование (нагревание или освещение). Взаимодействие брома и йода с водородом происходит лишь при нагревании. Йод с водородом реагирует не полностью, так как иодоводород, образующийся при этом, легко разлагается и равновесие сильно смещено в сторону исходных продуктов:



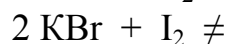
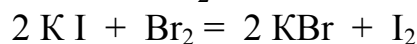
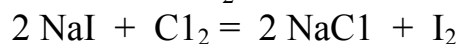
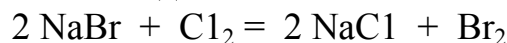
Этой закономерности соответствует и изменение энергии Гиббса в ряду  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ :

Галогеноводород	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	-272,99	-94,5	-53,5	1,75

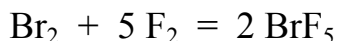
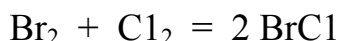
При нормальных условиях или при нагревании галогены взаимодействуют со многими неметаллами:



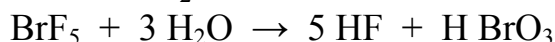
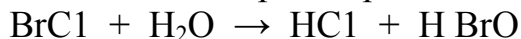
Азот и кислород непосредственно с галогенами не взаимодействуют. Химическая активность галогенов от фтора к йоду уменьшается. Поэтому более активный галоген (имеющий наиболее высокое значение электроотрицательности) вытесняет менее активный галоген из его соединений с металлами. Так, фтор вытесняет все другие галогены из их галогенидов, хлор – бром и иод, а бром – только иод:



Галогены могут взаимодействовать между собой, образуя полярные ковалентные молекулы, состоящие из атомов двух разных галогенов. Межгалогенные соединения делят на фториды, хлориды и бромиды галогенов:  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{IBr}$  и т.д. Получают их прямым синтезом:

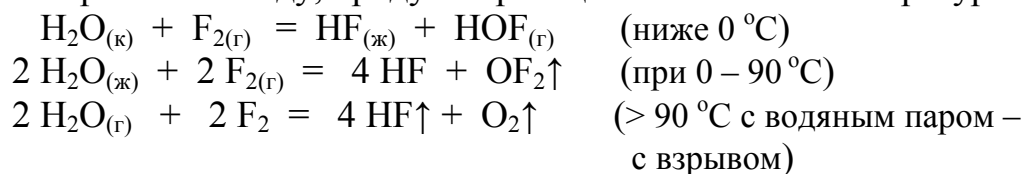


Межгалогенные соединения подвергаются гидролизу, в результате которого образуются устойчивые в водных растворах соединения:



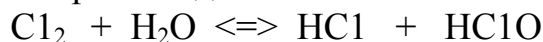
Межгалогенные соединения являются сильными окислителями по отношению к разнообразным неорганическим и органическим веществам. Они относятся к высокотоксичным веществам.

Растворимость галогенов в воде и других растворителях различна. Фтор энергично разлагает воду, продукты реакции зависят от температуры:

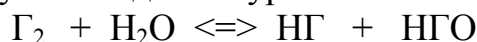


Фтор активно взаимодействует со спиртом, ацетоном, бензолом. Поэтому эти вещества не могут быть использованы в качестве растворителей фтора.

В одном объеме воды при 20°C растворяется 2,3 объема хлора. Раствор хлора в воде называют хлорной водой:



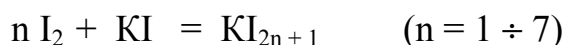
Растворимость брома в воде составляет 3,5 г/л, а йода – 0,3 г/л. Бром и йод также взаимодействуют с водой по уравнению:



но при переходе от хлора к йоду равновесие в системе все больше смещается в сторону исходных продуктов, об этом говорят константы равновесия данной реакции:

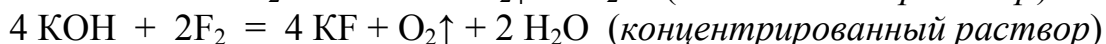
Галоген	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
Константа равновесия	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-13}$

Растворимость  $\text{I}_2$  в воде можно повысить, если добавить к ней KI. В результате образуется красно-бурый раствор хорошо растворимых (но нестойких) полийодидов калия:



Бром и йод лучше растворяются в органических растворителях. Это свойство брома и йода используется в качественном анализе.

При взаимодействии фтора со щелочами продукты реакции зависят от концентрации щелочи:



Продукты взаимодействия хлора со щелочами зависят от температуры. При комнатной температуре реакция протекает по следующей схеме:



А при пропускании хлора в горячий раствор щелочи происходят следующие процессы (аналогичным образом ведут себя бром и йод):

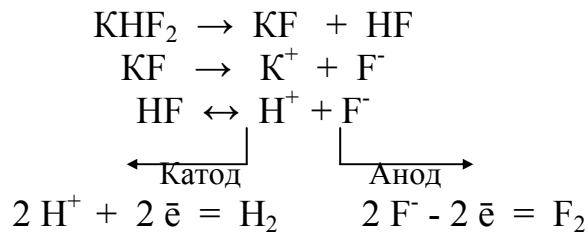




**Галогены в природе и их получение.** Из-за высокой реакционной способности галогены (кроме  $I_2$ ) в свободном виде в природе не встречаются. Обычно они находятся в восстановленном состоянии - в виде солей. Наиболее распространенным в природе галогеном является хлор. Фтор встречается в виде минералов флюорита  $CaF_2$ , криолита  $Na_3AlF_6$  и апатита  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$ . В больших количествах хлор встречается в виде каменной соли  $NaCl$  (минерал галит), залежи, которой образовались в результате высыхания морей и озер. Другими важнейшими минералами, в состав которых входит хлор являются сильвин  $KCl$ , карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Хлор и бром в виде солей натрия или калия концентрируются в водах океанов, морей и соляных озер. Содержание хлора в океанской воде составляет 1,93 %, а в земной коре – 0,2 %. Бром встречается в природе в виде солей вместе с хлоридами. Йод в свободном виде может встречаться в буровых нефтеносных водах и некоторых морских водорослях, например в ламинарии (морская капуста), из золы которых получают йод.

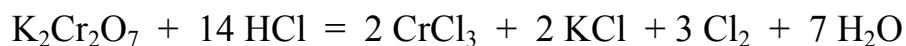
Галогены получают окислением галогенид-ионов ( $G^-$ ), в виде которых они преимущественно находятся в природных соединениях. Фтор характеризуется самым высоким окислительно-восстановительным потенциалом ( $\varphi^\circ = 2,87$  в), поэтому окислителем по отношению к иону  $F^-$  может быть только электрический ток.

Фтор в отличие от других галогенов получают только электролизом фтористых соединений и чаще всего расплава гидрофторида калия  $KHF_2$  или фторида калия в безводной плавиковой кислоте

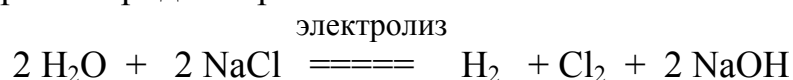


Электродный потенциал системы  $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$  равен  $\varphi^\circ = 1,36$  в. Поэтому ионы хлора окисляются в кислой среде только сильными окислителями – диоксидами марганца и свинца, перманганат-ионами  $MnO_4^-$ , дихромат-ионами  $Cr_2O_7^{2-}$  и некоторыми другими окислителями.

В лаборатории  $Cl_2$  получают взаимодействием конц. соляной кислоты с сильными окислителями ( $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  и др.):

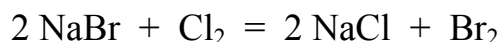
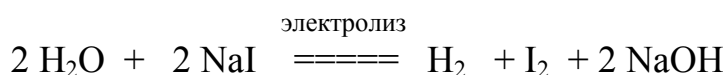
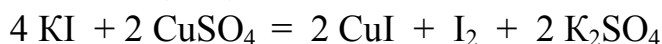
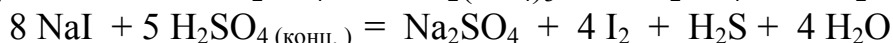
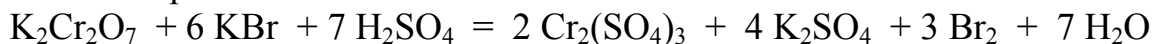


В промышленности хлор получают электролизом концентрированных водных растворов хлорида натрия:



Поскольку электродный потенциал брома  $\varphi^\circ = 1,036$  в, а иода –  $\varphi^\circ = 0,536$  в, то число окислителей, способных окислить ионы  $Br^-$  и  $I^-$  значительно расширяется ( $H_2SO_4$  (конц.),  $Cl_2$ ) особенно для йода ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Br_2$ ). Таким образом,  $Br_2$  и  $I_2$  могут быть получены: а) при взаимодействии  $HG$  и соответ-

ствующих солей с теми же и некоторыми другими окислителями; б) путем электролиза водных растворов бромидов и иодидов; в) вытеснением этих галогенов хлором:



Следовательно, восстановительная активность галогенид-ионов в ряду  $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  увеличивается, окислительная активность свободных галогенов в этом же направлении уменьшается, что согласуется со значениями их стандартных электродных потенциалов.  $\text{Cl}_2$  является сильным окислителем и представляет собой отравляющее вещество, вызывающее раздражение слизистых оболочек глаз, носа, тяжелое поражение легких.  $\text{I}_2$  – мягкий окислитель, обладающий антисептическим действием.

### 3.2. Соединения галогенов с водородом.

Все галогеноводороды – бесцветные газы, кроме HF. Фторид водорода при нормальных условиях представляет собою легко кипящую жидкость с резким запахом, сильно дымящую на воздухе. В жидком состоянии молекулы HF при помощи водородной связи образуют цепочечные и полимерные молекулы  $(\text{HF})_8$ ,  $(\text{HF})_6$ . В связи с уменьшением полярности связи Н – Г и снижением дипольного момента молекулы HCl, HBr, и HI в жидкой и газовой фазах не ассоциированы. В жидком состоянии галогеноводороды являются неэлектролитами, химически инертными веществами по отношению к металлам, их оксидам, гидроксидам и карбонатам. Галогеноводороды обладают резким запахом, дымят на воздухе, они раздражающе действуют на стенки дыхательных путей, разрушают зубную эмаль.

Таблица 3

#### Свойства галогеноводородов

Галогеноводород		HF	HCl	HBr	HI
Агрегатное состояние		ж	г	г	г
Длина связи Н – Г, нм		0,092	0,128	0,143	0,162
Дипольный момент, $10^{-30}$ Клм		6,34	3,56	2,71	1,25
Энергия связи, кДж/моль		565,7	430	370	294,7
Энтальпия образования, кДж/моль		-270	-92	-36	+26
Температура, °С	плавления	- 83	- 114	- 87	- 51
	кипения	20	- 85	- 67	-35
Степень диссоциации 0,1 н растворе, %		9,0	92,6	93,5	95,0
Кислотные свойства водных растворов		$K_d = 6,7 \cdot 10^{-4}$	Сильные кислоты		

Сравнительно высокая температура кипения фтороводорода обусловлена ассоциацией молекул HF за счет образования водородной связи. Этим же объясняется и то, что фтороводородная кислота относится к слабым кислотам.

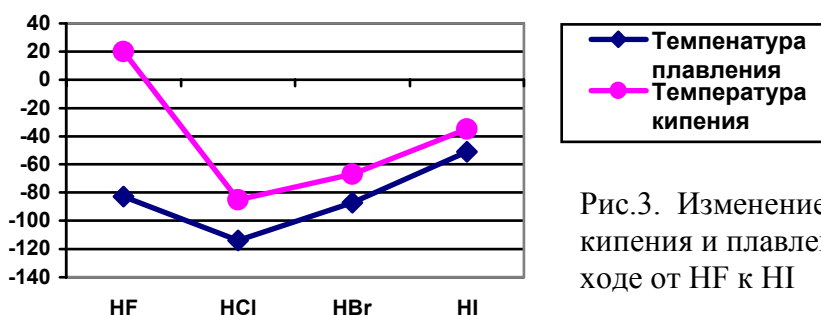


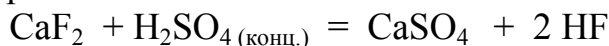
Рис.3. Изменение температуры кипения и плавления при переходе от HF к HI

Молекулы галогеноводородов – полярные молекулы, поэтому все они хорошо растворяются в воде, образуя кислоты с общей формулой HГ

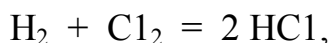


Для HF это равновесие смещено влево, фтороводородная кислота (слабая) относится к слабым кислотам ( $K_d = 6,7 \cdot 10^{-4}$ ), в растворе она диссоциирует только на 9%. А для остальных галогеноводородов (HCl, HBr, HI) равновесие практически полностью смещено вправо и они относятся к сильным кислотам.

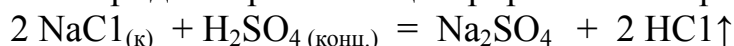
**Получение и свойства галогеноводородов.** Фтороводород – (HF)<sub>n</sub> – получают взаимодействием плавленого шпата CaF<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) в стальных печах при температуре 120-300°C



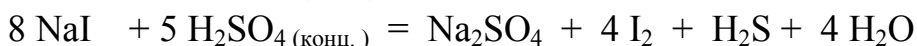
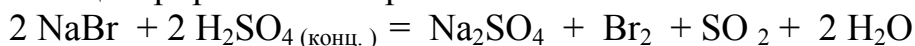
Хлороводород HCl – промышленным способом его получения является синтез из простых веществ:



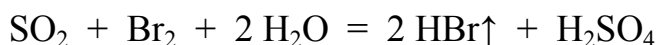
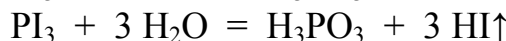
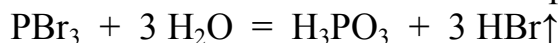
а также нагревание хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



Бромоводород и иодоводород – таким способом получить нельзя, т.к. они окисляются концентрированной серной кислотой:

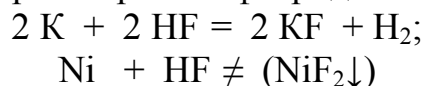


**HBr, HI** получают – гидролизом трехбромистого или трийодистого фосфора или с помощью окислительно-восстановительных реакций:

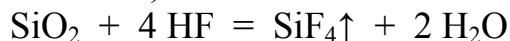


Галогеноводороды выделяют из продуктов реакции нагреванием и затем абсорбируют их водой, получая кислоты нужной концентрации. Галогеноводороды растворенные в воде образуют сильные кислоты (кроме HF).

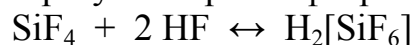
Фтороводородная кислота взаимодействует с большинством металлов, но во многих случаях реакция протекает только на поверхности металла вследствие образования нерастворимых фторидов.



Большое практическое значение имеет реакция взаимодействия плавиковой кислоты с диоксидом кремния (на этой реакции основано применение HF для «травления» стекла)

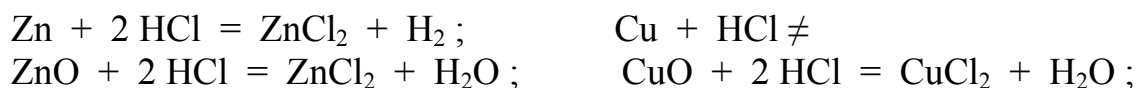


В состав стекла входит диоксид кремния, поэтому фтористый водород и плавиковую кислоту нельзя получать и хранить в стеклянных и керамических сосудах. Хранят плавиковую кислоту в платиновых сосудах или в сосудах из полиэтилена. При взаимодействии фтороводородной кислоты и фторида кремния(IV) образуется кремнефтороводородная кислота



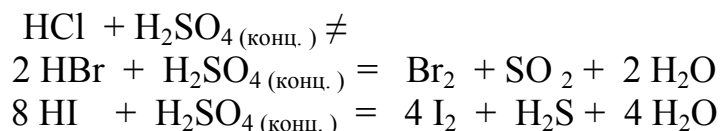
Водный раствор  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  представляет собой сильную, двухосновную кислоту. Соли этой кислоты называются фторсиликатами. Фторсиликаты натрия и бария применяются для борьбы с вредными насекомыми. Растворимый в воде гексафторосиликат натрия  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , так же как и раствор  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  применяют для фторирования питьевой воды, когда содержание в ней фтора ниже допустимой нормы.

В ряду галогеноводородных кислот **HCl – HBr – HI** сила кислот увеличивается. HI – сильнейшая из минеральных кислот. Все эти кислоты энергично взаимодействуют со многими металлами и оксидами:

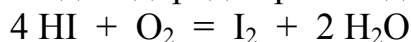


Соляная кислота играет важную роль в процессе пищеварения, является необходимым компонентом желудочного сока. Желудочный сок (pH от 1 до 3) содержит ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ . Массовая доля соляной кислоты в желудочном соке примерно 0,3 %.

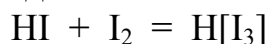
Галогеноводородные кислоты (кроме HF) могут проявлять восстановительные свойства. Так как сродство к электрону (СЭ) в ряду галогенид-ионов уменьшается от  $\text{Cl}^-$  к  $\text{I}^-$ , то восстановительные свойства в ряду **HCl – HBr – HI** увеличиваются:



В связи с усилением восстановительных свойств галогеноводородов от HCl к HI падает устойчивость водных растворов галогеноводородных кислот к воздействию кислорода воздуха. При хранении на воздухе концентрированных растворов иодоводорода происходит его окисление:

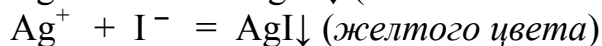
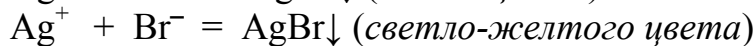


При этом раствор иодоводородной кислоты постепенно буреет:



Более медленно протекает аналогичный процесс и в водном растворе HBr.

Соли галогеноводородных кислот – хлориды, бромиды, иодиды – обычно хорошо растворимы в воде. Мало растворимы все  $\text{Ag}\Gamma$  (кроме  $\text{AgF}$ ), все  $\text{Pb}\Gamma_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BiI}_3$ . На весьма малой растворимости галогенидов серебра в воде и в разбавленной азотной кислоте, а также на различной окраске солей основана качественная реакция открытия анионов хлора, брома и иода:



### 3.3. Кислородсодержащие соединения галогенов.

Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют. В полученных косвенным путем кислородсодержащих соединениях галогены (кроме фтора) проявляют степени окисления от +1 до +7.

Таблица 4

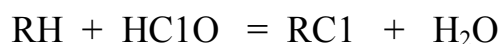
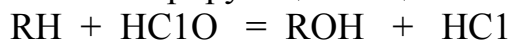
#### Некоторые наиболее устойчивые кислородные соединения галогенов

Галогены						
$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$		$\text{Br}_2$		$\text{I}_2$	
	Оксид	Кислота	Оксид	Кислота	Оксид	Кислота
$\text{O}^{+2}\text{F}_2$ фто- рид кисло- рода	$\text{Cl}_2^{+1}\text{O}$ оксид хлора(I)	$\text{HCl}^{+1}\text{O}$ хлорнова- тистая кислота	$\text{Br}_2^{+1}\text{O}$ оксид брома(I)	$\text{H Br}^{+1}\text{O}$ бромнова- тистая кислота	$\text{I}_2^{+1}\text{O}$ оксид йода(I)	$\text{H I}^{+1}\text{O}$ йодноватистая кислота
	$\text{Cl}^{+4}\text{O}_2$ оксид хлора(I)	$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ хлористая кислота $\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ хлорноватая кислота	$\text{Br}^{+4}\text{O}_2$ оксид брома(IV)	-----	$\text{I}^{+4}_2\text{O}_4$ – оксид йода(IV)	-----
	-----	-----	-----	-----	$\text{I}_2^{+5}\text{O}_5$ оксид йода(V)	$\text{H I}^{+5}\text{O}_3$ йодноватая кислота
	$\text{Cl}^{+6}\text{O}_3$ – оксид хлора(VI)	$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$  $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ хлорная кислота	$\text{Br}^{+6}\text{O}_3$ оксид брома(VI)	$\text{H Br}^{+5}\text{O}_3$ бромнова- тая кисло- та		
	$\text{Cl}_2^{+7}\text{O}_7$ оксид хлора(VII)	$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$	-----	$\text{H Br}^{+7}\text{O}_4$ бромная кислота	-----	$\text{H I}^{+7}\text{O}_4$ (мета-) $\text{H}_3\text{I}^{+7}\text{O}_5$ (мезо-) $\text{H}_5\text{I}^{+7}\text{O}_6$ (орто-) $\text{H}_4\text{I}_2^{+7}\text{O}_9$ (дву-) йодная кислота
	$\text{Cl}_2^{+7}\text{O}_8$ перекись хлора	$\text{HCl}^{+7}\text{O}_5$ надхлорная кислота			$\text{I}_2\text{O}_8$ перекись йода	

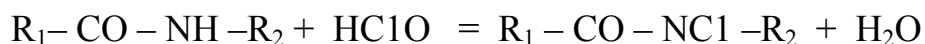


воды. Выделяющийся при ее распаде атомарный кислород обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы.

Хлорноватистая кислота способна реагировать с органическими соединениями и как окислитель и как хлорирующее вещество:



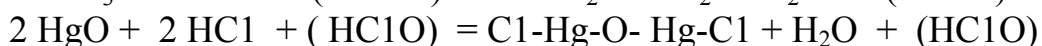
HClO разрушает белки, из которых состоят микроорганизмы, замещая атомы водорода пептидных связей белка, что приводит к гибели микроорганизмов:



Механизм антисептического и дезинфицирующего действия иода ( $\text{I}_2$ ) аналогичен действию хлорноватистой кислоты, происходит замещение атомов водорода у атома азота на иод.

Бактерицидное действие водных растворов хлора связано как с образованием атомарного кислорода, так и с хлорирующим действием хлорноватистой кислоты. Образующаяся в хлорированной воде соляная кислота безвредна, поэтому вода пригодна для употребления.

Раствор хлорноватистой кислоты получают, удаляя HCl из равновесной смеси HClO и HCl с помощью  $\text{CaCO}_3$  или HgO (в избытке) и последующей отгонкой раствора HClO при пониженном давлении:



HClO – очень слабая кислота и не может реагировать с  $\text{CaCO}_3$  и HgO.

Все кислоты НГО в свободном виде нестойки, очень быстро разлагаются, сравнительно устойчивы лишь в разбавленных растворах. В водном растворе для кислот этого типа характерна реакция диспропорционирования:



наряду с распадом по типу:



Все кислоты НГО – слабые кислоты, в ряду **HClO – HBrO – HIO** их сила уменьшается:

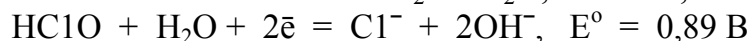
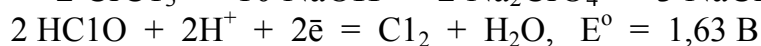
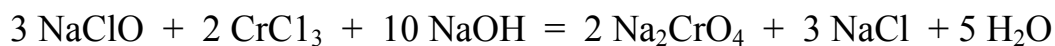
Кислота НГО	HClO	HBrO	HIO
Константа диссоциации	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$

Кислота **HIO** диссоциирует и по типу кислоты  $\text{HIO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}^-$  и по типу основания  $\text{HIO} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{I}^+$ , причем основные свойства ( $K_b = 3 \cdot 10^{-10}$ ) у нее выражены сильнее чем, кислотные.

Соли кислот НГО в растворах гидролизуются:



Хлорноватистая кислота HClO и ее соли гипохлориты являются сильными окислителями:

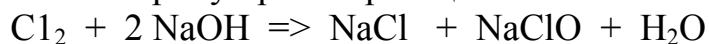


Окислительные свойства в ряду кислот  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$  и их солей уменьшаются.

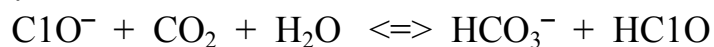
Соли этих кислот более устойчивы, чем сами кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре они медленно диспропорционируют:



Если хлор (бром, иод) пропускать через растворы щелочей, то равновесие гидролиза смещается в сторону прямой реакции:

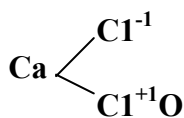
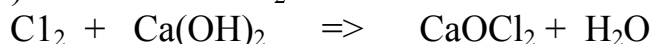


Раствор, полученный при пропускании хлора через раствор гидроксида натрия, называют "жавелевой водой". Он обладает окислительными свойствами и применяется для отбеливания тканей, бумаги и т.д. Отбеливающее действие "жавелевой воды" связано с поглощением ею углекислого газа из воздуха, который переводит гипохлорит-ионы в молекулы слабой хлорноватистой кислоты:



Молекулы хлорноватистой кислоты неустойчивы и легко отщепляют кислород, который отбеливает материал, окисляя окрашенные примеси.

При взаимодействии хлора с гашеной известью  $\text{Ca(OH)}_2$  образуется хлорная (белильная) известь  $\text{CaOCl}_2$ :

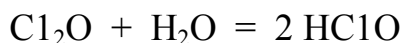


Хлорную известь можно рассматривать как смешанную соль соляной и хлорноватистой кислот или смесь  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca(ClO)}_2$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Хлорная известь – белый порошок с сильным запахом хлора.

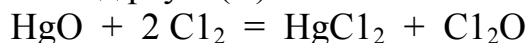
Применяется в качестве дезинфицирующего средства и иногда – отбеливающего средства. Качество хлорной извести зависит от количества  $\text{Cl}^{+1}$  в ее составе, его определяют по хлору, выделившемуся в результате реакции:



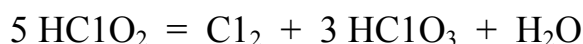
**Оксид хлора(I)**  $\text{Cl}_2\text{O}$  – простейшее соединение хлора с кислородом - представляет собой желто-бурый газ с запахом, напоминающим запах хлора. Все оксиды галогенов относятся к высокотоксичным веществам. В присутствии легко окисляющихся веществ (фосфора, серы, органических соединений) оксид хлора(I) взрывается с большой силой.  $\text{Cl}_2\text{O}$  имеет характер кислотного оксида, при взаимодействии с водой образует хлорноватистую кислоту:



Получают оксид хлора(I) либо обезвоживанием хлорноватистой кислоты или действуя хлором на оксид ртути(II):



**Хлористая кислота  $\text{HClO}_2$**  относится к кислотам средней силы ( $K_d = 1 \cdot 10^{-2}$ ) в свободном виде неустойчива, даже в разбавленных растворах быстро разлагается и обладает слабым отбеливающим свойством:

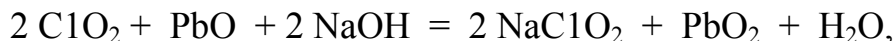
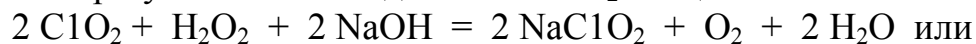




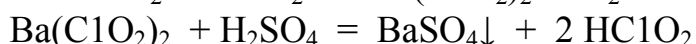
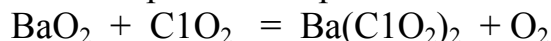
Хлористая кислота более устойчива, чем хлорноватистая кислота, но является менее сильным окислителем:



$\text{HClO}_2$  по силе и окислительной способности она занимает промежуточное положение между  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_3$ . Оксид, соответствующий этой кислоте неизвестен. Раствор кислоты получают из ее солей хлоритов, образующихся в результате взаимодействия  $\text{ClO}_2$  со щелочью:

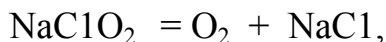


а также при взаимодействии пероксида бария и оксида хлора(IV):



Соли хлористой кислоты – хлориты в отличие от гипохлоритов проявляют окислительные свойства только в кислой среде.

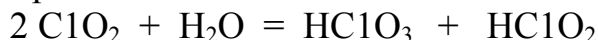
Соли хлористой кислоты более устойчивы, чем сама кислота. При нагревании они разлагаются:



или диспропорционируют:



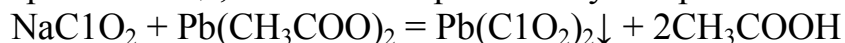
**Оксид хлора(IV)  $\text{ClO}_2$**  неустойчив и уже при слабом нагревании и при взаимодействии с горючими веществами распадается с взрывом на хлор и кислород. При взаимодействии с водой  $\text{ClO}_2$  ведет себя как смешанный оксид хлорноватой и хлористой кислот:



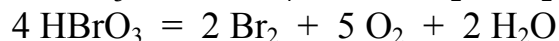
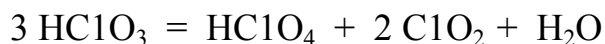
При действии на щелочь оксида хлора(IV) образуется смесь солей (хлората и хлорита):



Если к этому раствору прибавить ацетат свинца, то осаждаются желтые кристаллы хлорита свинца, а эта соль взрывается уже при 100 °С:

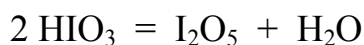


Водные растворы кислот типа  $\text{HGO}_3$  – сильные одноосновные кислоты. **Хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$**  и особенно **бромноватая кислота  $\text{HBrO}_3$**  в свободном виде неустойчивы:



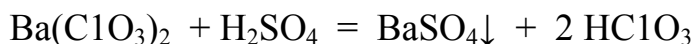
$\text{HClO}_3$  существует только в растворах, ее содержание в водном растворе не может превышать 40 %.

**Йодноватая кислота  $\text{HIO}_3$**  устойчивое кристаллическое соединение, разлагается при нагревании с образованием йодноватого ангидрида - оксида йода(V) и воды:



Хлорноватую и бромноватую кислоты можно получить по обменной реакции.





$\text{HClO}_3$  проявляет окислительные свойства, легко окисляет органические вещества, но по окислительной способности уступает хлорноватистой и хлористой кислотам:



Бромноватую и иодноватую кислоты можно получить окислением бромной и иодной воды:

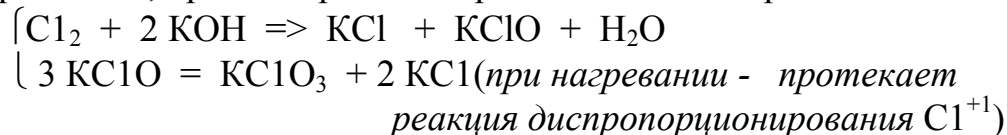


Йодноватую кислоту получают также окислением йода азотной кислотой:



В ряду  $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$  ( $K_d = 2 \cdot 10^{-1}$ ) сила кислот и окислительная способность уменьшается, а устойчивость кислот и солей увеличивается.

Соли кислот  $\text{HGO}_3$  получают при пропускании хлора (брома, йода) в горячий раствор щелочи, при этом реакция протекает таким образом:

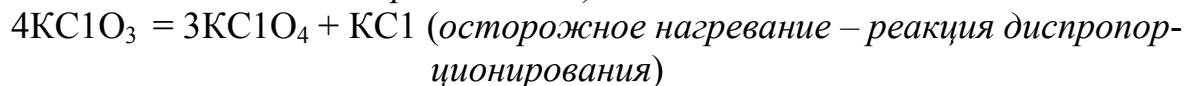
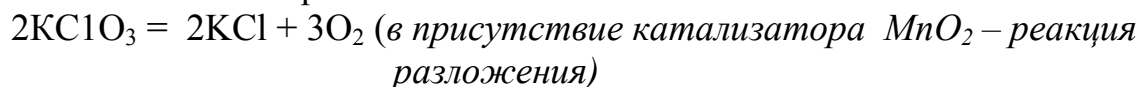


Образующиеся при взаимодействии галогенов со щелочами смеси солей достаточно устойчивы в нейтральных и щелочных средах. При добавлении к ним кислоты реакция протекает в обратном направлении, в направлении образования свободного галогена:

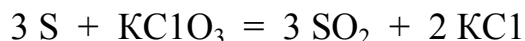


Хлорат калия (бертолетова соль)  $\text{KClO}_3$ , плохо растворим в холодной воде в отличие от хлорида калия  $\text{KCl}$ . При охлаждении раствора хлорат калия выпадает в осадок в виде бесцветных кристаллов. Хлораты ядовиты.

При нагревании в сухом виде хлорат калия отщепляет кислород и окисляет многие вещества. Он взрывоопасен, его используют в спичечной промышленности и в пиротехнике.

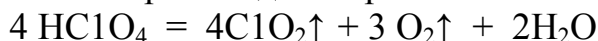


Сухие хлораты при нагревании реагируют, как сильные окислители. В растворах окислительные свойства у хлоратов проявляются в меньшей степени. Хлораты, броматы и иодаты проявляют окислительную активность только в кислой среде:



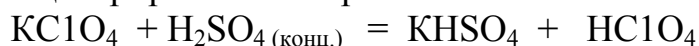
**Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$**  самая устойчивая из всех кислородных кислот хлора, с сильно выраженными кислотными свойствами (является самой сильной кислотой из всех известных кислот). Хлорная кислота представляет собой дымящую на воздухе жидкость. Она разъедает кожу и вызывает на

ней опасные раны. При нагревании выше 90 °С и при соприкосновении с органическими веществами (бумагой, деревом)  $\text{HClO}_4$  разлагается с взрывом, а иногда разлагается с взрывом даже при стоянии в темноте:



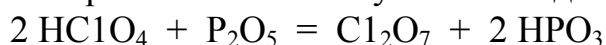
В водных растворах она вполне устойчива. В разбавленных растворах  $\text{HClO}_4$  и ее соли перхлораты не проявляют окислительных свойств. Безводная хлорная кислота и ее сухие соли – сильные окислители.

Хлорную кислоту получают отгонкой при пониженном давлении из смеси перхлората с концентрированной серной кислотой:



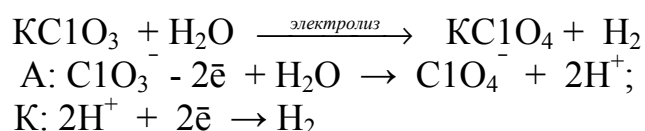
При охлаждении водных растворов выделяется в виде кристаллогидратов –  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$  ( $t_{\text{пл.}} = 49,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

При обезвоживании хлорной кислоты получают оксид хлора(VII):



**Оксид хлора(VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$**  при обычных условиях – маслянистая бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 83 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). При нагревании выше 120 °С разлагается с взрывом.

Хлорную кислоту и ее соли получают электролизом хлоратов или хлоритов с платиновым анодом:



Наиболее устойчивые кислородные соединения хлора – это соли хлорной кислоты. Большинство перхлоратов хорошо растворяются в воде. Их получают действием  $\text{HClO}_4$  на основания или карбонаты металлов.  $\text{KClO}_4$  получают нагреванием хлората калия без катализатора:



В ряду  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$  с увеличением степени окисления хлора полярность связи **Н – О** увеличивается, из-за оттягивания электронной плотности от связи **Н – О** на связь **Cl – O**, а сила кислот при этом возрастает. В этом же ряду при переходе от  $\text{ClO}^-$  к  $\text{ClO}_4^-$  устойчивость анионов возрастает, так как увеличивается число электронов, принимающих участие в образовании связей **Cl – O** ( $\sigma$ - и  $\pi$ -связей). Порядок связи хлор – кислород возрастает от 1 до 1,5. Возрастает и энергия связи хлор – кислород от 209 до 363,5 кДж/моль. В связи с этим в данном ряду кислот их окислительная активность уменьшается. Гипохлориты проявляют окислительные свойства в любой среде (нейтральной, кислой и щелочной), хлораты – только в сильноокислой среде, а перхлораты практически не проявляют окислительных свойств в растворах:



**Бромная кислота**  $\text{HBrO}_4$  – неустойчивая, существует только в водных растворах. **Йодная кислота**  $\text{HIO}_4$  – бесцветное кристаллическое вещество, выделяется обычно в виде кристаллогидрата  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Йодная кислота  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ведет себя как пятиосновная кислота. Это слабая кислота ( $K_{\text{д1}}=5 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{\text{д2}} = 2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{\text{д3}} \approx 10^{-15}$ ), поэтому при ее нейтрализации получают кислые (одно- и двухзамещенные) соли.

Йодная кислота может существовать в виде различных гидратированных соединений:  $x \text{HIO}_4 \cdot y \text{H}_2\text{O}$

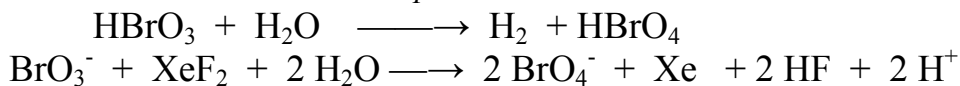
**$\text{HIO}_4 : \text{H}_2\text{O}$**

1	0	$\text{HIO}_4$ - метаиодная кислота
1	1	$\text{H}_3\text{IO}_5$ - мезоиодная кислота
1	2	$\text{H}_5\text{IO}_6$ - ортоиодная кислота
2	1	$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ - двуиодная кислота (пироиодная кислота)

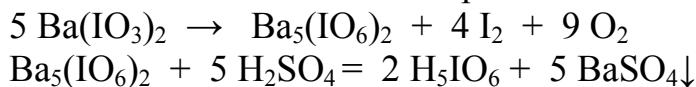
Соли всех этих кислот существуют.

Кислоты типа  $\text{HFO}_4$  и их соли получают анодным окислением или действием сильных окислителей:

*электролиз*



Йодную кислоту  $\text{H}_5\text{IO}_6$  кроме того получают реакцией диспропорционирования иодата и действием серной кислоты:



В ряду  $\text{HClO}_4 - \text{HBrO}_4 - \text{HIO}_4$  ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) кислотные свойства уменьшаются, а окислительные свойства растут.

**Применение галогенов.** 1. Хлор применяется для обеззараживания питьевой воды (1,5 г хлора на  $1 \text{ м}^3$  воды) и сточных вод

2. Фторопроизводное этилена тетрафторэтилен в результате полимеризации дает ценный полимер – тефлон, устойчив к химическим реагентам и незаменим в производстве веществ особой чистоты, для изготовления аппаратуры. Фторопроизводные материалы – в медицине, заменители кровеносных сосудов и сердечных клапанов. Изделия из фторопластов широко применяются в авиационной, электротехнической, атомной и др. отраслях.

3. В холодильной технике применяют фреоны – фторо- и хлорзамещенные углеводороды ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  и др.). Не принадлежат к огнеопасным веществам, не взаимодействуют с металлами.

4. Хлор и его производные – белильная известь, гипохлорит натрия используют для отбеливания тканей, очистки воды от органических примесей и т.д.

5. Хлоропроизводные углеводородов – хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорид углерода – ценные растворители. Их используют для обезжиривания материалов, для растворения и экстракции жиров.

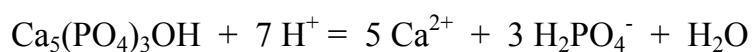
6. При полимеризации винилхлорида получают важный полимер – поливинилхлорид.

7. Методом хлорной металлургии получают кремний и тугоплавкие цветные металлы (титан, ниобий, тантал и др.). Для получения сверхчистых материалов применяют йодный способ, основанный на легкости разложения иодидов.

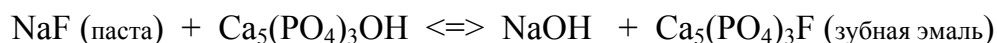
8. Галогениды серебра входят в состав светочувствительных составов.

**Биологическая роль галогенов и их физиологическое действие.** Хлор и иод относятся к незаменимым элементам, фтор и бром – постоянные составные части организма человека. Все галогены в организме находятся в степени окисления -1, могут замещать друг друга.

**Фтор** – сильно токсичен, вызывает отек легких, разрушение зубов, ногтей, ломкость кровеносных сосудов, повышает хрупкость костей. (ПДК 0,02 мг/м<sup>3</sup>). Хорошая питьевая вода должна содержать около 1 мг фтора в литре. Пониженное содержания фтора в воде (< 0,5 мг/л) приводит к заболеванию у населения зубов – кариесу:



Под действием кислот растворяется минеральная основа зубных тканей – гидроксилпатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Фторирование воды является эффективным средством профилактики этого заболевания.



Фторпатит образует более твердый эмалевый слой. Избыток фтора в воде (> 1,2 мг/л) вызывает другое заболевание зубов – флюороз (пятнистую эмаль) и дальнейшее разрушение зубов. Фтор – в организме человека содержится главным образом в костях и эмали зубов, он присутствует также в легких, тканях печени, сердца и мозга. Фтор в виде фторидов нужен для нормального роста и пигментации зубов. Избыток солей фтора в организме вызывает остеохондроз, а затем огрубление суставов и их неподвижность. Человек начинает с трудом передвигаться.

**Хлор** ( $\text{Cl}_2$ ) – раздражает дыхательные пути, вызывает отек легких, его раздражающее действие проявляется уже при концентрациях 0,001 – 0,006 мг/л. Предельно допустимая концентрация хлора в воздухе 1 мг/м<sup>3</sup>, ПДК–для  $\text{HCl}$  – 5 мг/м<sup>3</sup>. При содержании хлора в воздухе 0,1% наступает острое отравление. В этом случае нужно вдыхать кислород или аммиак, или пары спирта с эфиром и не двигаться. В ничтожно малой концентрации хлор может служить и противоядием. Так, пострадавшим от случайного вдыхания сероводорода рекомендуется нюхать хлорную известь, так как хлор окисляет сероводород.

В организме человека содержится примерно 100 г хлора. Хлорид-ионы не обладают токсическим действием. Хлор ( $\text{Cl}^-$ ) – постоянный спутник натрия в организме. Вместе с натрием регулирует поступление и расходование воды, ее распределение в организме. Хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Вместе с ионами натрия и калия создает определенное осмотическое давление. Хлор и натрий входят в состав желудочного сока и секрета поджелудочной железы, участвуют в кислотно-щелочном равновесии. Суточная потребность хлорида натрия – 5-10 г.

**Бром** – имеет удушливый запах и токсичен. Жидкий бром вызывает долго не заживающие ожоги на коже. При попадании на кожу жидкого брома его нужно смыть разбавленным раствором аммиака или соды, смазать пораженное место ма-

зью, содержащей  $\text{NaHCO}_3$ . Предельно допустимая концентрация паров брома в воздухе  $5 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$ . При отравлении парами брома необходимо вдыхать аммиак.

Бром в организме высших животных и человека, в том числе и в крови, часто находится в виде броморганических соединений. Соединения  $\text{KBr}$  и  $\text{NaBr}$  применялись в медицине как успокаивающие средства. Более эффективное действие оказывают броморганические вещества, которые используются в борьбе с инфекциями (бромтетрациклин) и как антисептики (ксероформ – трибромфенолят висмута). Бромид-ионы могут замещать хлорид- и иодид-ионы и наоборот. Поэтому при отравлении бромом вводят большое количество хлорида натрия и обильное питье.

Для увеличения срока хранения овощей и фруктов их обрабатывают раствором бромиды калия. Броматы натрия и калия добавляют в тесто для получения пышного белого хлеба.

**Йод** – минуя жидкое состояние, может возгоняться. При вдыхании большого количества паров йода происходит раздражение дыхательных путей. ПДК йода в воздухе –  $0,03 \text{ мг/м}^3$ . Для человека смертельная доза 2 – 3 г йода, но в форме иодид-ионов этот элемент безвреден и в больших количествах. Больше всего йода в теле морских животных и особенно водорослях ( $< 10^{-6} \%$ ). В организме человека содержание йода невелико (около 25 мг), концентрируется он главным образом в щитовидной железе (15 мг или около 0,1 %). В виде органического соединения – триоксина, активной части гормона, выделяемого щитовидной железой, йод играет важную роль в процессах обмена веществ, являясь регулятором их скорости. Триоксин повышает усвоение кальция и фосфора, сопротивляемость организма к инфекциям и ядам. Недостаток триоксина ведет к развитию зоба, в детстве задерживает рост, физическое и психическое развитие. Йод является также и антисептиком, который оказывает антибактериальное, противовирусное, фунгицидное действие. Недостаток йода кроме базедовой болезни или отклонений в умственном развитии, может вызывать изменения в хромосомах и способствовать возникновению раковых заболеваний. Кроме того соединения йода вызывают расширение мельчайших сосудов капилляров и усиливают, таким образом, кровообращение.  $\text{NaI}$  и  $\text{KI}$  используют как отхаркивающее средство при воспалительных заболеваниях дыхательных путей. Для предотвращения недостатка йода нужно использовать йодированную пищевую соль (10 г  $\text{KI}$  на 1 т  $\text{NaCl}$ ) и другие йодированные продукты.

### ***3.4. Лабораторная работа "Галогены и их соединения"***

**Цель работы:** *Ознакомиться с основными свойствами галогенов и их соединений.*

#### **Опыт 1. Получение хлора**

По заданию преподавателя в пробирку весите несколько кристалликов дихромата калия (диоксида марганца или диоксида свинца) и добавьте 2-3 капли концентрированной соляной кислоты. Если реакция протекает недостаточно активно, содержимое пробирки осторожно нагрейте. Отметьте цвет образующегося газа и испытайте его действие на бумажку, смоченную раствором иодида калия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**Опыт 2.** *Получение хлора и хлорной воды*

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, поместите немного кристаллического перманганата калия. В капельную воронку налейте раствор концентрированной соляной кислоты и по каплям прилейте ее к перманганату калия. Выделившийся газообразный хлор пропустите через воду, находящуюся в пробирке наполовину заполненную водой. Полученную хлорную воду сохраните для следующих опытов. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций получения хлора и взаимодействия его с водой.

**Опыт 3.** *Окисление иона железа(II) хлором*

В две пробирки поместите по 4-5 капель раствора сульфата железа(II). В первую пробирку добавьте 3-4 капли дистиллированной воды, во вторую – столько же капель хлорной воды. Затем в обе пробирки добавьте по каплям раствор аммиака, до появления осадка в пробирках. Отметьте цвет образовавшихся осадков.

Объясните, почему получились осадки разного цвета? Составьте уравнения реакций окисления сульфата железа(II) и образования соответствующих гидроксидов. С помощью роданида калия (аммония) докажите присутствие в растворе ионов железа(III).

**Опыт 4.** *Окисление иона хрома(III) в хромат-ион хлорной водой в щелочной среде*

В пробирку внесите 1-2 капли раствора сульфата хрома(III), добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия, до растворения образовавшегося в начале осадка гидроксида хрома(III). К полученному раствору прилейте избыток хлорной воды и нагрейте содержимое пробирки.

Объясните переход зеленого цвета раствора в желтый цвет. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции.

**Опыт 5.** *Получение брома*

В пробирку поместите кристаллика бромиды калия и столько же диоксида марганца. Смесь перемешайте и осторожно прибавьте к ней 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Отметьте цвет выделяющихся паров свободного брома. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции получения свободного брома.

**Опыт 6.** *Получение йода*

В сухой тигель поместите 3-4 кристалла иодида калия и столько же кристалликов диоксида марганца. Смесь перемешайте. К полученной смеси добавьте 1-2 капли концентрированной серной кислоты. Тигель накройте крышкой или часовым стеклом и в течение 3-4 минут нагревайте на плитке. После охлаждения тигля рассмотрите полученные на стекле кристаллы йода. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции получения йода.

**Опыт 7.** *Растворимость йода и йодная вода*

Поместите в пробирку 1-2 небольших кристалла йода, прилейте 5-6 капель воды и энергично взболтайте. Отметьте окраску раствора, лучше ви-

димую на белом фоне. Слейте полученную йодную воду в другую пробирку и испытайте раствор с помощью крахмала. Нагрейте пробирку с йодкрахмальным раствором, а затем охладите под струей воды. Объясните явления происходящие при этом.

К кристаллам йода, оставшимся в первой пробирке прибавьте 2-3 капли раствора иодида калия. Как и почему при этом изменяется растворимость йода?

**Опыт 8.** *Сравнительная характеристика окислительных свойств галогенов*

В одну пробирку налейте 3-5 капель раствора бромида натрия, во вторую – 3-5 капель раствора иодида калия и в обе пробирки добавьте по 2-3 капли органического растворителя. К полученным растворам добавьте 3-4 капли хлорной воды. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой и по окраске слоя органического растворителя определите, какой галоген выделяется в свободном виде. Составьте уравнение соответствующих реакций.

В третью пробирку внесите 3-4 капли йодной воды и добавьте к ней 10-12 капель хлорной воды. Раствор перемешайте. Составьте уравнение реакции окисления йода хлором в йодноватую кислоту.

Сравните окислительно-восстановительные свойства галогенов. Как они изменяются в группе?

**Опыт 9.** *Получение и свойства хлороводорода*

В колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, поместите небольшое количество сухого хлорида натрия. Через капельную воронку к соли прилейте по каплям концентрированную серную кислоту. Содержимое колбы можно слегка нагреть. Выделяющийся хлороводород пропустите через воду, находящуюся в стакане или колбе (трубку, по которой идет ток хлороводорода держите над поверхностью воды). Проверьте действие выделяющегося газа на влажную синюю лакмусовую бумагу, а также на полоску фильтровальной бумаги, смоченной розовым раствором перманганата калия. Будет ли выделяться хлороводород при взаимодействии хлорида натрия с разбавленной серной кислотой?

В три пробирки налейте по 5-6 капель полученного раствора хлороводорода. В одну пробирку добавьте 1-2 капли лакмуса или метилоранжа, во вторую – кусочек магния (или цинка), в третью – раствор нитрата серебра.

Объясните наблюдаемые явления и составьте соответствующие уравнения реакций.

**Опыт 10.** *Восстановительная активность галогенид-ионов*

Поместите в одну пробирку несколько кристаллов бромида калия, а в другую – иодида калия. В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Обратите внимание на цвет и запах продуктов обеих реакций. На основании этого и предыдущего опытов сравните восстановительную активность хлороводорода, бромоводорода и йодоводорода. Составьте уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций.



**Опыт 11.** *Качественные реакции на галогенид-ионы*

В три пробирки поместите по 3-5 капель растворов солей: в первую пробирку – хлорида натрия, во вторую – бромиды калия, в третью – иодида калия. В каждую пробирку добавьте 1-2 капли раствора нитрата серебра до выпадения характерных творожистых осадков галогенидов серебра. Отметьте цвет осадков и составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

**Опыт 12.** *Получение гипохлорита натрия*

В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместите несколько кристаллов перманганата калия 3-5 капель концентрированной соляной кислоты. Пробирку укрепите в штативе. Газоотводную трубку опустите в раствор щелочи (10-15 капель) и пропускайте через раствор щелочи выделяющийся хлор в течение 2-3 минут. Если выделение хлора происходит медленно, то пробирку со смесью для получения хлора можно слегка подогреть на пламени спиртовки. А пробирку со щелочью поместите в стакан с холодной водой. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций протекающих в данных условиях.

**Опыт 13.** *Окислительные свойства гипохлорита натрия*

В первую пробирку налейте 5-6 капель раствора гипохлорита натрия и добавьте 3-4 капли раствора иодида калия. Как можно доказать окисление иодида калия?

Во вторую пробирку внесите 3-5 капель соли марганца(II) и добавьте такой же объем раствора гипохлорита натрия. Отметьте образование осадка диоксида марганца. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

**Опыт 14.** *Свойства хлората калия.*

К 2-3 каплям раствора хлората калия добавьте такой же объем раствора сульфата железа(II) или соли Мора и подкислите раствор несколькими каплями разбавленной серной кислоты.

С помощью роданида калия проверьте наличие ионов железа (III) в растворе. Составьте уравнения реакций.

**Опыт 15.** *Взаимодействие брома и йода со щелочами.*

А) К 5-6 каплям бромной воды добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до достижения щелочной реакции. Как и почему изменяется окраска раствора?

Полученный раствор подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты до образования кислой среды. Что происходит? Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Б) К 1-2 небольшим кристаллам йода, помещенным в коническую пробирку, прибавьте несколько капель раствора гидроксида калия. Пробирку с содержимым нагрейте на водяной в течение 2-3 минут. Полученный раствор охладите. Выпавшие кристаллы иодата калия отцентрифугируйте и слейте раствор с осадка. К иодату калия (натрия) добавьте постепенно по каплям

раствор гидросульфита натрия сначала до образования свободного йода, а затем до его дальнейшего восстановления.

Отметьте наблюдения и составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

**Опыт 16.** *Сравнение окислительных свойств гипохлоритов и хлоратов*

В две пробирки внесите по 3-5 капель раствора иодида калия. В первую пробирку добавьте 2-3 капли раствора гипохлорита натрия (полученного в опыте 12), во вторую пробирку – раствора хлората калия (или 1-2 кристаллика сухой соли). В каком случае происходит окисление иодида калия в нейтральной среде? Эту реакцию можно использовать для обнаружения иона  $\text{ClO}^-$  при отсутствии других более сильных окислителей. Во вторую пробирку добавьте 2-4 капли серной кислоты. Происходит ли реакция окисления  $\text{KI}$  в кислой среде во второй пробирке? Напишите уравнения всех протекающих реакций, учитывая, что ион  $\text{I}^-$  окисляется в  $\text{I}^0$ , а ионы  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  восстанавливаются до  $\text{Cl}^-$ . Сделайте вывод о сравнительной окислительной способности анионов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ .

**Контрольное задание.**

Получите у преподавателя соль. Используя известные реакции, установите: хлоридом, бромидом или иодидом является данная соль. Проведение опыта, наблюдаемые явления и протекающие реакции записать в лабораторном журнале.

**Контрольные вопросы и задачи**

1. На основании строения электронных оболочек атомов галогенов объясните:
  - а) какие степени окисления и валентности могут проявлять атомы галогенов,
  - б) закономерности в изменении окислительных свойств галогенов,
2. В какой степени окисления галогены могут проявлять: а) только окислительные свойства, б) только восстановительные свойства, в) окислительные и восстановительные свойства?
3. Как изменяется прочность связи между атомами в ряду галогенов? Как это можно объяснить?
4. Какие процессы протекают при растворении галогенов в воде? Напишите схему равновесия существующего в хлорной воде. Каким образом можно доказать присутствие в хлорной воде: а) свободного хлора, б) хлорид-иона? В каком направлении сместится равновесие при добавлении а) щелочи, б) иодида калия?
4. Как изменяется прочность связи в ряду  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ? Почему? Какой галогеноводород является: а) более сильным восстановителем, б) наиболее - слабым? Как изменяются кислотные свойства в данном ряду?
5. Могут ли одновременно существовать в растворе следующие вещества: а) хлорная вода и хлороводород, б) хлорная вода и бромоводород, в) хлорная вода и иодид калия, г) бромная вода и сульфид натрия, д) хлорид железа(III) и иодид калия?
6. Какие кислородные кислоты существуют у хлора? Как изменяются кислотные и окислительные свойства в ряду кислородных кислот хлора, их устойчивость? Определите характер среды в растворах солей:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_2$ .



По своим свойствам кислород и сера резко отличаются друг от друга, т.к. электронные оболочки предыдущего энергетического уровня построены у них различно. Теллур и полоний имеют одинаковое строение внешнего энергетического уровня (валентного слоя) и предпоследнего энергетического уровня, поэтому они в большей степени схожи по своим свойствам.

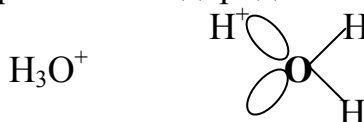
Некоторые характеристики элементов VI группы главной подгруппы приведены в таблице 5.

Таблица 5

**Некоторые свойства элементов VI A – группы**

Элемент и его свойства		O	S	Se	Te
Относительная атомная масса		15,999	32,064	78,96	127,60
Температура, °С	плавления	-218,8	119,3	217	450
	кипения	-182,97	444,6	685	1390
Радиус, нм		0,066	0,104	0,117	0,137
Сродство к электрону, кДж/моль		141,5	200,4	174	-
φ°, В		+0,401	-0,48	-0,7	-0,9
Степень окисления		-2 (-1,+2)	-2,+4,+6	-2,+4,+6	-2,+4,+6

Кислород в своих соединениях проявляет, как правило, валентность равную двум. Но в принципе он может быть и четырех валентен, так как на внешнем слое кислород имеет 2 неспаренных электрона и 2 неподделенные электронные пары. Но поскольку атом кислорода имеет маленький размер, то максимальная валентность кислорода равна трем, так как вокруг него может разместиться только три атома водорода.

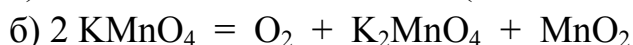
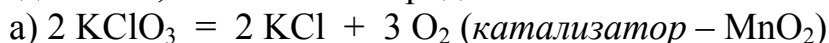


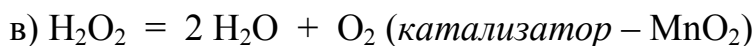
#### 4.2. Кислород и его соединения

**Свойства кислорода.** Кислород  $\text{O}_2$  – газ без цвета, запаха и вкуса. Плохо растворим в воде: при 20 °С в 100 объемах воды растворяется около 3 объемов кислорода. Жидкий кислород имеет светло-голубой цвет, он притягивается магнитом, так как его молекулы парамагнитны, имеют два неспаренных электрона. Энергия связи в молекуле  $\text{O}_2$  равна 493 кДж/моль, длина связи 0,1207 нм, порядок связи в молекуле равен двум.

В природе кислород существует в виде трех изотопов  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  и в виде двух аллотропных модификаций кислорода  $\text{O}_2$  и озона  $\text{O}_3$ . В воздухе кислорода в свободном состоянии содержится около 21% (об.) или 23,2% (мас.). В земной коре на долю кислорода приходится около 47% массы земной коры.

**Получение кислорода.** В лаборатории кислород получают разложением соединений, богатых кислородом:





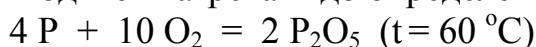
г) электролизом водных растворов кислородсодержащих кислот и щелочей с инертным анодом.

В промышленности кислород получают разделением жидкого воздуха в ректификационных колоннах:  $t_{\text{кип.}}(\text{N}_2) = -195,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип.}}(\text{O}_2) = -189 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Химические свойства.** Кислород, как и фтор, вступает во взаимодействие с большинством химических элементов, кроме гелия неона и аргона. В соединениях со всеми элементами (кроме фтора) кислород проявляет степень окисления  $-2$ , в перексиде водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и его производных  $-1$ .

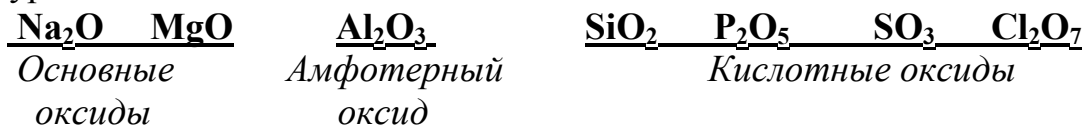
Способность кислорода соединяться с большинством простых веществ, с образованием оксидов, является важным химическим свойством кислорода.

Из-за высокой энергии связи в молекуле кислорода, чтобы вызвать горение вещества, его приходится нагревать до определенной температуры:



Но некоторые вещества (активные металлы, NO, гемоглобин крови) взаимодействуют с кислородом и при комнатной температуре. Наряду с горением существуют процессы медленного окисления: дыхание живых организмов, гниение, тление, ржавление и т.д. Все окислительные процессы протекают гораздо энергичнее в чистом кислороде, чем на воздухе.

Природа оксида зависит от природы элемента, активности металла и температуры.



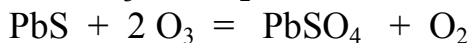
При переходе по данному ряду от металлов к неметаллам полярность связи Э – О уменьшается. Характер оксида изменяется от основного через амфотерный на кислотный. Чем больше отличаются по характеру оксиды, тем легче они вступают во взаимодействие друг с другом.

**Озон.**  $\text{O}_3$  – аллотропическая форма кислорода. В природе образуется из  $\text{O}_2$  во время грозных разрядов или под действием коротковолнового излучения:

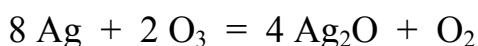


В природе озон образуется в верхних слоях атмосферы за счет поглощения ультрафиолетового излучения и при грозных разрядах. Озоновый слой, окружающий Землю, предотвращает попадание излишнего потока ультрафиолетовых лучей, способных вызывать раковые заболевания.

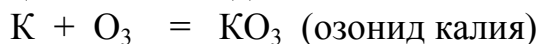
Наиболее характерным химическим свойством озона является его исключительно высокая окислительная активность. Озон более активный окислитель, чем обычный кислород, из-за выделения атомарного кислорода:



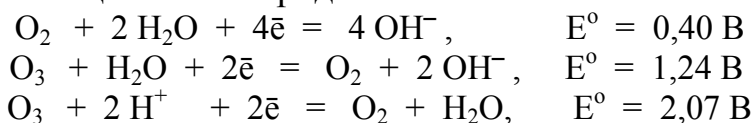
Малоактивные металлы легко окисляются озоном:



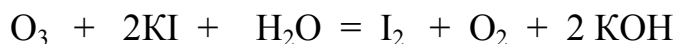
Очень активные металлы отдают молекуле озона электрон без разрушения молекулы, превращая ее в озонид-ион:



В водных растворах окислительно-восстановительный потенциал озона намного выше потенциала кислорода:



Содержание озона определяют по количеству окисленного им иодида калия:

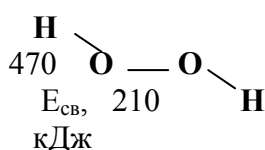


Озон применяют при обработке питьевой воды, так как он не только уничтожает микроорганизмы, но и устраняет неприятный вкус и запах у воды, содержащей пахучие вещества (сероводород, сернистые соединения и т. д.). Озон окисляет так называемые гуминовые вещества, придающие воде желтый цвет. В результате получается прозрачная, чуть голубоватая вода, напоминающая по вкусу родниковую воду. Озон так же используют для обеззараживания сточных вод, содержащих цианиды и фенолы, для уничтожения запаха у жиров и масел, и как дезодоратор в системах кондиционирования воздуха.

В современной городской атмосфере озон может быть довольно опасным загрязнителем в отношении здоровья людей, так как озон и оксиды азота относятся к газам наиболее характерным для фотохимического смога. В воздухе, которым мы дышим, объемная доля  $O_3$  составляет  $10^{-6}$  %. Малое содержание озона придает воздуху приятный освежающий запах, повышение содержания озона в воздухе вызывает раздражение дыхательных путей и становится опасным для жизни. Озон ослабляет работу легких. ПДК озона в воздухе равно  $0,8 \cdot 10^{-5}$  % (об.).

Озон очень быстро разрушает двойные связи органических молекул, поэтому резина под воздействием  $O_3$  быстро повреждается и трескается. Многие пигменты и красители также разрушаются под воздействием озона, краска блекнет. Поэтому, в галереях, где хранятся коллекции картин, необходимо фильтровать воздух. Растения также чувствительны к озону, он повреждает растения путем изменения проницаемости клеток для важных ионов типа калия.

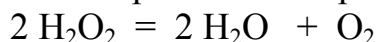
**Пероксидные соединения.** Наибольшее практическое значение имеет пероксид водорода -  $H_2O_2$ .



Из-за несимметричного расположения связей молекула  $H_2O_2$  – полярная молекула.

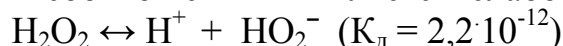
Чистая  $H_2O_2$  – вязкая бесцветная жидкость. В отличие от воды пероксид водорода непрочное соединение. Перекись водорода разлагается даже при комнатной температуре. Присутствие примесей (пыли, осколков щелочно-

го стекла), освещение или нагревание ускоряют реакцию разложения пероксида водорода, которая может протекать с взрывом:

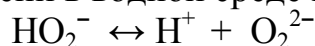


Катализаторами разложения могут быть Pt, Ag, MnO<sub>2</sub>. Хранят H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в полиэтиленовой или пропарафиненной изнутри посуде, в темноте, при пониженной температуре. В качестве ингибиторов разложения иногда добавляют ортофосфорную или мочевую кислоту (1 г на 30 л).

В водных растворах перекись водорода значительно устойчивее, смешивается с водой в любых соотношениях и является слабой кислотой:

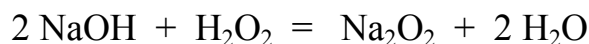


Ионизация по второй ступени в водной среде практически не протекает:



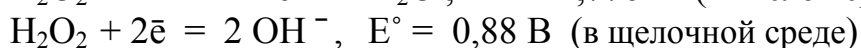
Вода более сильная кислота, чем HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, и ионы водорода, образующиеся при диссоциации воды, смещают равновесие этого процесса влево, т.е. подавляют ионизацию HO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

В химических реакциях пероксид-радикал может, не изменяясь, переходить в другие соединения:

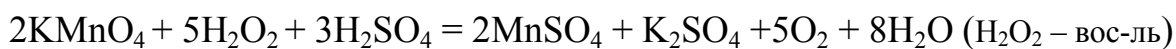
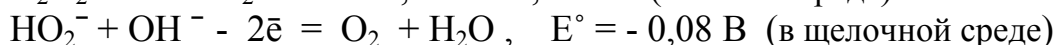


Чаще протекают реакции, в которых разрушается связь O—O, как менее прочная связь, или изменяется заряд иона O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Пероксид водорода, содержащий кислород в промежуточной степени окисления -1, может выступать в окислительно-восстановительных реакциях либо в качестве окислителя, либо в качестве восстановителя. Эти процессы характеризуются следующими значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

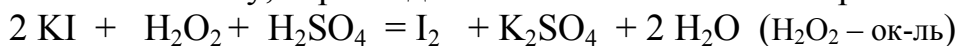
а) как окислитель:



б) как восстановитель:



Количественно H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> определяют по объему, выделившегося кислорода или по количеству, израсходованного на окисление перманганата калия.

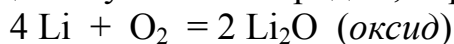


Качественное определение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> основано на его способности окислять иодид-ионы до свободного иода, вызывающего посинение крахмала.

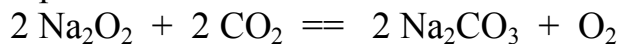
Из значений электродных потенциалов, следует, что окислительные свойства у H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выражены сильнее, чем восстановительные свойства. Горючие вещества воспламеняются при действии на них концентрированных растворов перекиси водорода.

Соединения, содержащие в своем составе пероксогруппу (O—O)<sup>2-</sup>, называются пероксосоединениями и делятся на два больших вида: простые и комплексные. К простым пероксосоединениям относятся соединения, в ко-

торых пероксогруппа соединена с атомом или ионом металла ионной связью (соединения металлов IA-, IIA- и II-B групп). S-элементы активно взаимодействуют с кислородом, образуя пероксиды (кроме лития):



Все пероксиды и супероксиды взаимодействуют с влагой и углекислым газом, выделяя кислород:

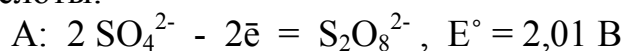


Пероксиды щелочно-земельных металлов более устойчивы к действию влаги и  $\text{CO}_2$ .

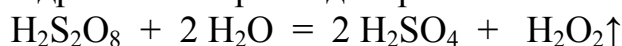
К комплексным пероксосоединениям относятся соединения, в которых пероксогруппа является лигандом, их образуют элементы III и последующих групп периодической системы.

Пероксиды металлов способны образовывать соединения, содержащие либо кристаллизационную воду ( $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), либо кристаллизационный пероксид водорода ( $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ). Кристаллопероксогидраты находят применение в качестве мягких отбеливателей («Персоль»), как компоненты синтетических моющих средств, в медицине. Пероксид водорода способен образовывать пероксогидраты и с органическими соединениями, например с мочевиной  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (называемый твердой пергидролью). В продажу пероксид водорода поступает в виде 30 % (пергидроля) или 3 % водного раствора.

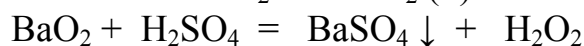
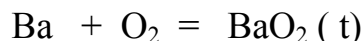
В промышленности пероксид водорода получают при электролизе 50 % раствора серной кислоты:



С последующим гидролизом пероксодисерной кислоты:



Образующийся пероксид водорода извлекают из раствора отгонкой в вакууме. В лабораториях  $\text{H}_2\text{O}_2$  получают действием 20 % серной кислоты на влажный пероксид бария:



В медицине пероксид водорода применяют как бактерицидное средство. При этом действие  $\text{H}_2\text{O}_2$  основано на его окислительной способности и безвредности продукта восстановления  $\text{H}_2\text{O}$ . Выделяющийся кислород оказывает противомикробное действие и образует пену, способствуя очищению раны.

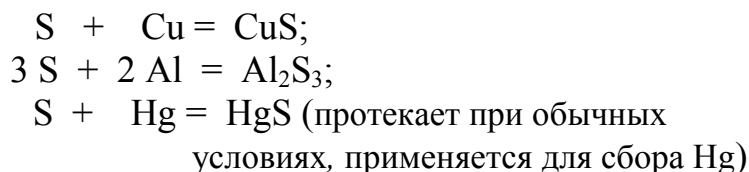
### 4.3. Сера и ее соединения

**Свойства серы.** Сера по сравнению с кислородом мало активна, встречается в природе в элементарном виде. Образует несколько аллотропных модификаций: ромбическая ( $\text{S}_8$  - устойчива при обычной тем-ре), моноклинная ( $\text{S}_8$  - устойчива  $> 95,5^\circ\text{C}$ ), пластическая (состоит из макромоле-

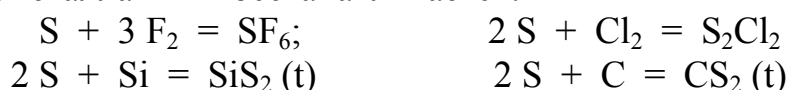


кул, состоящих из нескольких тысяч атомов). Энергия связи S-S оценивается в 225,7 кДж/моль, поэтому сера – умеренно реакционное вещество.

Сера как окислитель легко соединяется с металлами (кроме Au, Pt, Ir), образуя сульфиды, и выделяя большое количество теплоты:

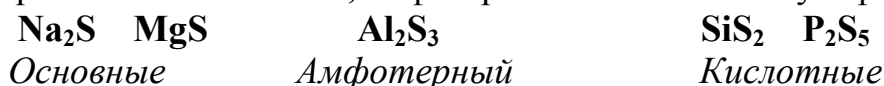


Сера образует соединения почти со всеми неметаллами, но не так легко и энергично, как с металлами. При взаимодействии с более электроотрицательными неметаллами (галогены, кислород, азот) она окисляется, с остальными неметаллами – восстанавливается:

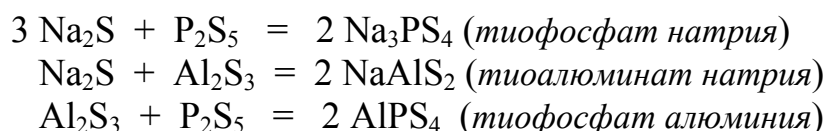


С галогенами сера образует соединения различного состава, которые легко разлагаются водой.

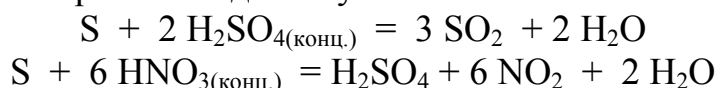
Сульфиды по некоторым свойствам похожи на оксиды. По химической природе различают основные, амфотерные и кислотные сульфиды:



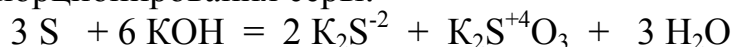
Они могут взаимодействовать друг с другом с образованием солей. Соли, в молекулах которых часть или весь кислород замещен серой, называют тиосолями:



При нагревании сера взаимодействует с кислотами окислителями:

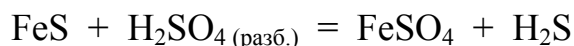


Сера растворяется в водных растворах щелочей, при этом происходит реакция диспропорционирования серы:

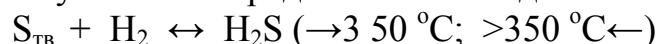


**Соединения серы (-2).**  $\text{H}_2\text{S}$  – сероводород, бесцветный газ с неприятным запахом, образуется при действии гнилостных бактерий на серосодержащие белки, поэтому его запах ассоциируется с запахом тухлых яиц. Он очень ядовит. Содержание 0,1% его в воздухе вызывает тяжелое отравление, так как он накапливается в организме, соединяясь с железом, входящим в состав гемоглобина. Это приводит к кислородному голоданию и удушью.

Сероводород получают действием разбавленной соляной или серной кислот на сульфиды:

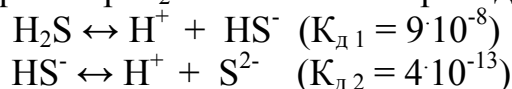


Его можно получить непосредственным соединением серы с водородом:

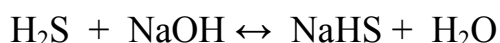


Равновесие этой реакции смещено в сторону образования  $\text{H}_2\text{S}$  до температуры  $350^\circ\text{C}$ , выше этой температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции.

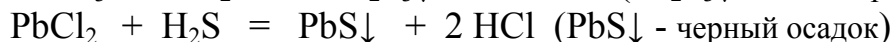
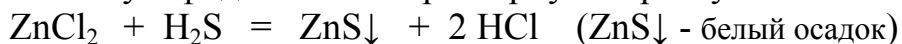
**Свойства сероводорода.**  $\text{H}_2\text{S}$  хорошо растворяется в спирте, несколько хуже – в воде (2,5 объема в 1 объеме воды), придавая раствору слабокислый характер. Водный раствор  $\text{H}_2\text{S}$  называется сероводородной кислотой:



Сероводородная кислота является двухосновной кислотой и образует два вида солей – средние  $\text{Na}_2\text{S}$  (сульфиды) и кислые  $\text{NaHS}$  (гидросульфиды). Все гидросульфиды растворимы в воде и известны только в растворах, их получают, пропуская избыток сероводорода через водные растворы щелочей:



Многие сульфиды имеют характерную окраску:

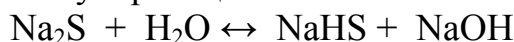


Сульфиды по растворимости делят на следующие группы:

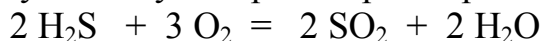
1. *растворимые в воде* – сульфиды щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ...);
2. *нерастворимые в воде, но растворимые в соляной и разбавленной серной кислоте* ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ...)
3. *нерастворимые в воде и кислотах* ( $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{NiS}$ ...)

На различной растворимости сульфидов в воде и кислотах, и разнообразной окраске сульфидов металлов основан систематический ход качественного анализа катионов.

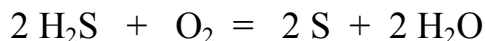
Соли сероводородной кислоты подвергаются гидролизу, водные растворы солей имеют щелочную реакцию:



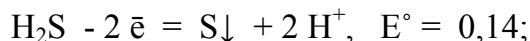
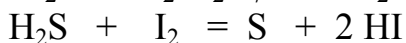
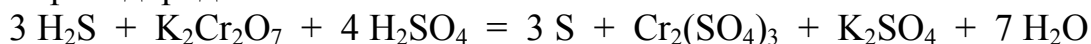
При достаточном доступе воздуха сероводород горит голубым пламенем:



При недостатке кислорода или при медленном окислении  $\text{H}_2\text{S}$  переходит в свободную серу, поэтому сероводородная кислота не может долго храниться и постепенно мутнеет:

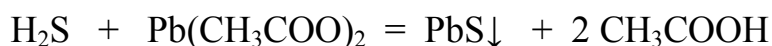


Сероводород является сильным восстановителем:

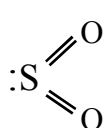


В щелочной среде сульфид-ион является более активным восстановителем по сравнению с молекулой  $\text{H}_2\text{S}$ .

Для доказательства присутствия следов сероводорода в воздухе (или растворе) применяют пропитанную раствором ацетата свинца бумагу, которая при наличии этого газа чернеет из-за образования сульфида свинца:



**Кислородные соединения серы.** *Свойства соединений серы(IV).* **Оксид серы(IV) SO<sub>2</sub>** (сернистый газ) – это бесцветный газ, с резким запахом, тяжелее воздуха. при температуре -10°С сгущается в бесцветную жидкость. Диоксид серы менее токсичен, чем сероводород, хорошо растворим в воде (40 объемов в 1 объеме воды).



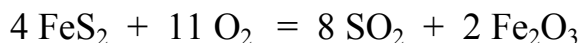
Молекула SO<sub>2</sub> имеет угловое строение, связи в молекуле располагаются под углом 120° друг к другу. Связь сера – кислород – полярная связь, молекула SO<sub>2</sub> тоже полярна. Длина связи S – O равна 0,143 нм.

В промышленности SO<sub>2</sub> получают:

а) сжиганием серы в специальных печах:

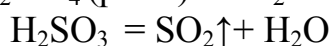
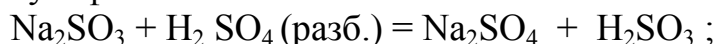


б) при обжиге сернистых металлов:

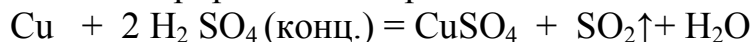


Сера входит в состав многих твердых горючих ископаемых и при их сжигании выделяется большое количество сернистого газа, загрязняющего атмосферу.

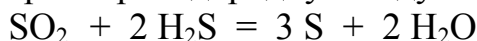
В лаборатории диоксид серы получают действием разбавленной серной кислоты на сульфиты:



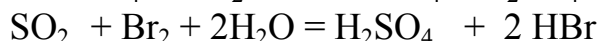
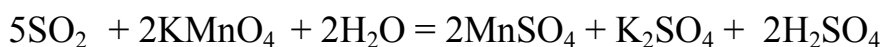
или действием концентрированной серной кислоты на медь:



Оксид серы(IV) химически активное вещество, в окислительно-восстановительных реакциях может проявлять двойственные свойства. При пропускании SO<sub>2</sub> через сероводородную воду выделяется сера:

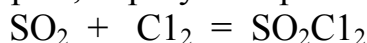


Однако для оксида серы(IV) более характерны восстановительные свойства:

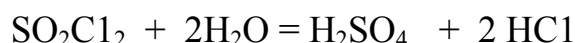


В пищевой промышленности SO<sub>2</sub> используют для продувки через сок сахарной свеклы (сульфитизация) для его обесцвечивания, обеззараживания и снижения щелочности. В процессах консервирования пюре, соков, плодов он играет роль антисептика, консерванта и антиокислителя. После удаления SO<sub>2</sub> (десульфитизация) остаточное содержание диоксида серы в продуктах не должно превышать 0,01 %.

Наличие неподеленной электронной пары у атома серы придает молекуле SO<sub>2</sub> способность к реакциям присоединения. На прямом солнечном свете SO<sub>2</sub> соединяется с хлором, образуя хлористый сульфурил:

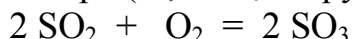


SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – бесцветная жидкость с резким запахом, является хлорангидридом серной кислоты, легко гидролизуется:

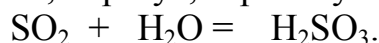


Способность  $\text{SO}_2$  к реакциям присоединения и его окислительные свойства позволяет использовать диоксид серы для отбеливания шерсти, шелка, соломы, для осветления дубильных экстрактов. Однако со временем бесцветные соединения  $\text{SO}_2$  с окрашивающими материал примесями разрушаются, и материал приобретает свой прежний цвет.

С кислородом диоксид серы взаимодействует с заметной скоростью только в присутствии катализатора (Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и другие):



Оксид серы(IV) проявляет свойства кислотного оксида, при растворении в воде, взаимодействует с ней, образуя, сернистую кислоту:



При сжигании угля, содержащего небольшие количества соединений серы, в атмосферу выбрасывается диоксид серы. Растворяясь во влаге, находящейся на листьях или в воздухе,  $\text{SO}_2$  образует раствор сернистой кислоты, который затем окисляется до серной кислоты. Атмосферная влага с растворенными  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выпадает в виде кислотных дождей, приводящих к гибели растительности.

**Свойства сернистой кислоты.** Раствор  $\text{SO}_2$  в воде называется сернистой кислотой.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  неустойчивая кислота, существует только в растворах:

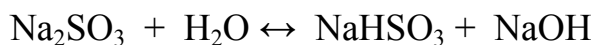


При нагревании равновесие смещается в сторону прямой реакции и можно полностью удалить диоксид серы из раствора.

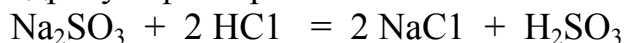
Сернистая кислота является кислотой средней силы. Она двухосновна:



$\text{H}_2\text{SO}_3$  – образует средние соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (сульфиты) и кислые соли  $\text{NaHSO}_3$  (гидросульфиты). Сульфиты большинства металлов нерастворимы в воде (кроме щелочных металлов и аммония). Соли подвергаются гидролизу:



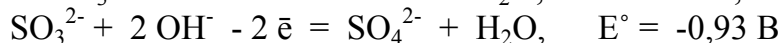
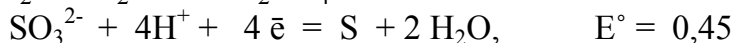
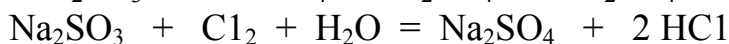
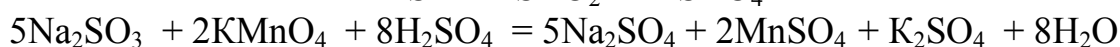
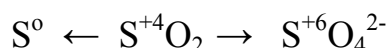
Все сульфиты и гидросульфиты разлагаются кислотами:



При нагревании сульфиты диспропорционируют:



Сернистая кислота и ее соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

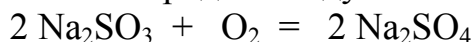


Восстановительные свойства для производных серы со степенью окисления +4 (диоксид, сернистая кислота и ее соли) более характерны, чем окислительные свойства. Практически мгновенно протекает окисление сульфитов и гидросульфитов многими окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и т.д.) На этом основано использование  $\text{NaHSO}_3$  в качестве антихлора.

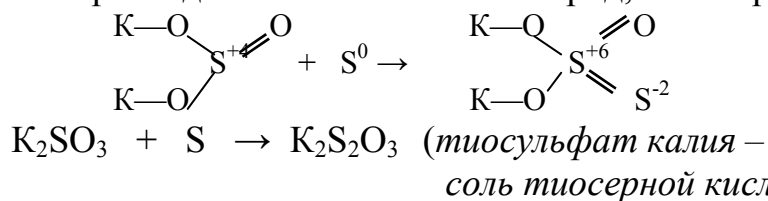
Сульфит-ион открывают с помощью раствора йода, при этом раствор йода обесцвечивается.



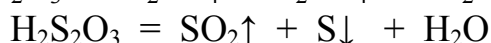
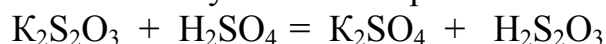
Сульфиты настолько сильные восстановители, что даже в твердом виде они постепенно окисляются кислородом воздуха:



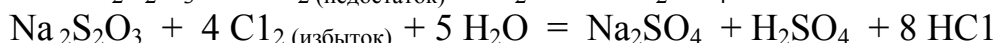
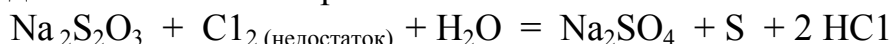
Сульфиты легко присоединяют не только кислород, но и серу:



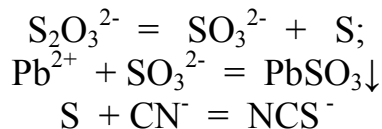
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – тиосерная кислота. По силе эта кислота близка к серной кислоте, но в свободном состоянии неустойчива и разлагается:



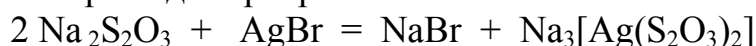
Соли тиосерной кислоты (известны только средние соли) довольно устойчивы, бесцветны и хорошо растворимы в воде. Свойства этих солей обуславливаются присутствием атомов серы в различных степенях окисления. Наличие  $\text{S}^{-2}$  придает им восстановительные свойства. Тиосульфат натрия (гипосульфит) имеет наибольшее практическое значение.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  используется для связывания хлора:



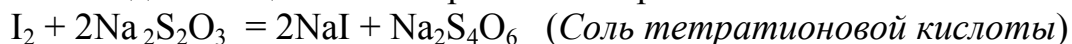
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  используется в медицине как противотоксическое средство при отравлениях соединениями ртути, свинца, синильной кислотой и ее солями, при этом образуются плохо растворимые нетоксичные сульфиты или менее ядовитые тиоцианаты:



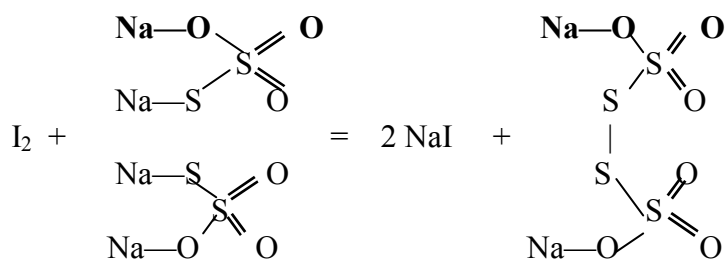
В фотографии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (фиксационная соль) используется для удаления неразложившегося бромида серебра.



Важным свойством тиосульфата натрия является его способность образовывать с иодом бесцветный тетраионат натрия:



Эта реакция широко используется в аналитической химии (в объемном анализе).



Полиотионовые кислоты — это кислоты состава:  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$  или  $\text{H}_2(\text{O}_3\text{S—S}_x\text{—SO}_3)$ , где  $x = 0-16$ . В состав полиотионовых кислот входят зигзагообразные цепи атомов серы. Название кислоты и ее солей определяется числом атомов серы, входящих в состав кислоты или соли:

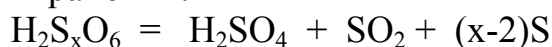
$\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$  - гексатионат;

$\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6$  - пентатионат;

$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  - тетратионат;

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  - дитионат.

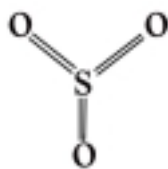
Полиотионовые кислоты существуют только в водных растворах и медленно разлагаются при хранении:



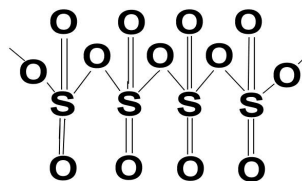
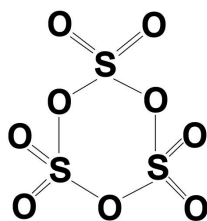
Соли полиотионовых кислот щелочных металлов хорошо растворимы в воде. В сухом состоянии довольно устойчивы, при нагревании они разлагаются:



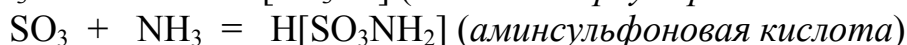
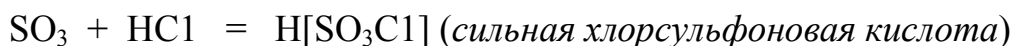
*Свойства соединений серы(VI). Оксид серы(VI)  $\text{SO}_3$  (серный ангидрид)* при охлаждении до  $44,8^\circ\text{C}$  конденсируется в бесцветную жидкость, состоящую в основном из циклических тримерных молекул  $(\text{SO}_3)_3$ . Ниже  $16,8^\circ\text{C}$  жидкий  $\text{SO}_3$  затвердевает в бесцветную кристаллическую массу, напоминающую лед.



Молекула  $\text{SO}_3$  — имеет форму плоского треугольника ( $sp^2$ -гибридизация), неполярная, поэтому плохо растворима в воде. Молекулы  $\text{SO}_3$  легко полимеризуются в кольца  $(\text{SO}_3)_3$  (льдовидная модификация) или цепочки  $(\text{SO}_3)_n$  (асбестовидная модификация) различной длины:



Способность молекул  $\text{SO}_3$  объединяться в кольца или полимеры, связана с координационной ненасыщенностью в ней атома серы, который может за счет  $sp^3$ - и  $sp^3d^2$ -гибридизации орбиталей образовывать по четыре и по шесть  $\sigma$ -связей. Поэтому молекулы  $\text{SO}_3$  склонны к реакциям присоединения:



На воздухе  $\text{SO}_3$  дымит, так как взаимодействует с парами воды, образуя мельчайшие капельки серной кислоты (трудноуловимый сернокислотный туман):

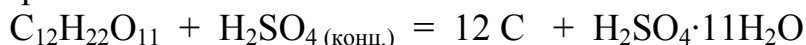


Оксид серы(VI) лучше растворяется в серной кислоте, чем в воде:



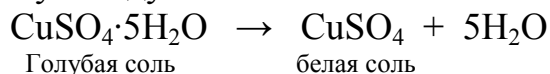
В результате получается олеум – густая маслянистая жидкость, дымящая на воздухе. Олеум содержащий до 20- 65% избытка  $\text{SO}_3$ , образует с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полисерные кислоты состава  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ , где  $n = 1 \div 3$ . Для получения концентрированной серной кислоты олеум смешивают с серной кислотой, содержащей некоторое количество воды.

**Серная кислота**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – бесцветная маслянистая жидкость, смешивается с водой в любых соотношениях, образуя с ней соединения, которые могут быть выделены при охлаждении в виде кристаллогидратов:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому концентрированная серная кислота энергично поглощает воду и используется в качестве осушителя газов. Она способна отнимать у веществ химически связанную воду, обугливая их, например, сахар:



При взаимодействии серной кислоты с водой происходит значительное выделение энергии. В связи с этим для приготовления разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из концентрированной серной кислоты, *следует серную кислоту тонкой струей приливать к воде, а не наоборот, чтобы избежать ее разбрызгивания*. Концентрированная серная кислота причиняет сильные ожоги.

В водных растворах серная кислота является сильной двухосновной кислотой.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует средние соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (сульфаты) и кислые соли  $\text{NaHSO}_4$  (гидросульфаты). Большинство сульфатов растворимо в воде. Соли серной кислоты гидролизу не подвергаются. Многие соли серной кислоты содержат кристаллизационную воду и являются кристаллогидратами. Эти соли часто называют *купоросами*, например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – железный купорос. При нагревании они легко теряют кристаллизационную воду:



Голубая соль

белая соль

Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов не разлагаются даже при сильном нагревании ( $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Безводные сульфаты тяжелых металлов разлагаются при температуре ниже  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , с образованием соответствующих оксидов.

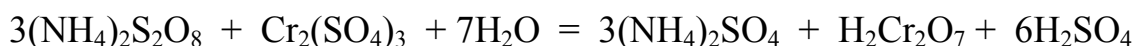
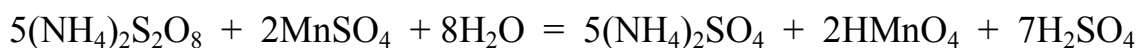
Для серной кислоты характерно образование двойных солей, называемых квасцами, например, хромовокалиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; алюмокалиевые квасцы  $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Качественной реакцией на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе является добавление к нему раствора хлорида бария. В присутствии сульфат-ионов из раствора выпадает белый нерастворимый в кислотах осадок:





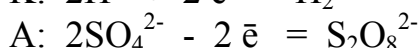
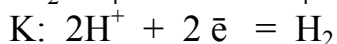
сахар и даже парафин. Пероксодисульфат (или персульфат) аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  способен окислить  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ , а  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :



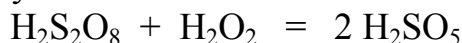
Стандартный электродный потенциал системы:



имеет очень высокое значение, поэтому окислительную функцию по отношению к сульфат-ионам может выполнять электрический ток. Для синтеза  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  применяют электрохимический метод – электролиз концентрированных водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{KHSO}_4$ :

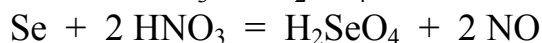
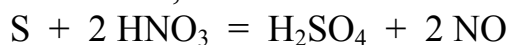


Кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_5$  получают при действии 100 % пероксида водорода на пероксодисерную кислоту:



#### 4.4. Элементы подгруппы селена

В ряду элементов VI группы главной подгруппы **O – S – Se – Te – Po** радиус атомов увеличивается. В связи с этим энергия ионизации уменьшается, поэтому неметаллические свойства элементов убывают, а металлические свойства элементов – растут. В реакциях с азотной кислотой сера и селен ведут себя как неметаллы, а полоний – как металл.



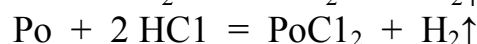
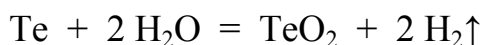
По химическим свойствам Se и Te очень сходны с серой. Горят на воздухе с образованием диоксидов:



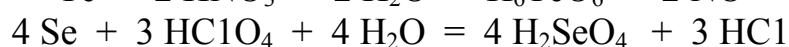
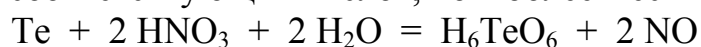
$\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  твердые вещества. С водородом при повышенных температурах частично взаимодействует лишь селен, теллур непосредственно с водородом не соединяется:



Сера и селен с водой и разбавленными кислотами не взаимодействуют. Теллур взаимодействует с водой даже при обычных условиях, а полоний взаимодействует с соляной кислотой:



Как и сера, селен и теллур окисляются азотной кислотой и другими окислителями до соответствующих кислот, но в более жестких условиях:

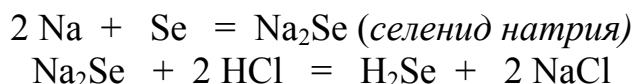


В кипящих водных растворах щелочей селен и теллур, подобно сере, медленно растворяются (диспропорционируют):



**Водородные соединения.** С усилением металлических признаков склонность элементов данной подгруппы к проявлению отрицательных степеней окисления уменьшается. Поэтому  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  менее устойчивы, чем  $\text{H}_2\text{S}$ , и проявляют более сильные восстановительные свойства.

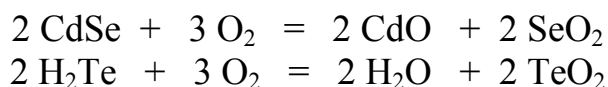
Селеноводород и теллуrowодород прямым взаимодействием не получают. Они могут быть получены действием разбавленных кислот на селениды и теллуриды металлов:



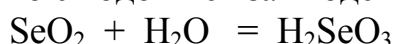
$\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  – при нормальных условиях бесцветные газы с неприятным запахом. Селеноводород более ядовит, а теллуrowодород менее ядовит, чем сероводород. Растворимость в воде  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  примерно такая же, как и  $\text{H}_2\text{S}$ . Водные растворы этих соединений – проявляют кислотные свойства. Соли селеноводородной кислоты (селениды) и теллуrowодородной кислоты (теллуриды) по свойствам близки к сульфидам.

Таким образом, в ряду  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$  восстановительные свойства соединений и кислотные свойства увеличиваются, а термическая устойчивость уменьшается.

**Кислородные соединения элементов подгруппы селена.** Селен и теллур образуют оксиды типа  $\text{ЭO}_2$  и  $\text{ЭO}_3$ .  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  образуются при сгорании селена и теллура на воздухе, при обжиге селенидов и теллуридов, при сжигании гидридов этих элементов:

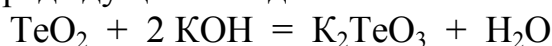


$\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  – бесцветные кристаллические вещества, проявляющие свойства кислотных оксидов. Им соответствуют селенистая ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) и теллуристая ( $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ) кислоты. В воде растворяется диоксид селена, диоксид теллура непосредственно с водой не взаимодействует:

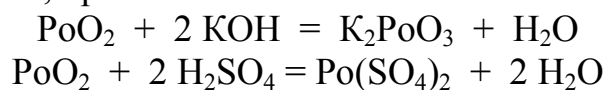


Селенистая кислота – выделена в свободном состоянии, теллуристая кислота получается косвенным путем, в свободном виде не получена и существует только в водных растворах в виде полимера  $\text{TeO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

В ряду  $\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$  происходит ослабление кислотных свойств и нарастание основных свойств. Так  $\text{TeO}_2$  можно растворить в растворе щелочи, как и предыдущие оксиды:

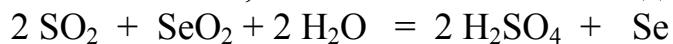


$\text{PoO}_2$  со щелочами взаимодействует только при сплавлении, но взаимодействует с кислотами, проявляя основные свойства:

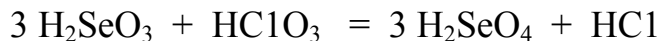


В ряду  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $K_{\text{д1}} = 2 \cdot 10^{-2}$ ) –  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( $K_{\text{д1}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ ) –  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  ( $K_{\text{д1}} = 3 \cdot 10^{-6}$ ) кислотные свойства уменьшаются.

В химических реакциях соединения  $S^{+4}$  преимущественно проявляют восстановительные свойства, соединения  $Se^{+4}$  и  $Te^{+4}$  проявляют главным образом окислительные свойства, восстанавливаясь в свободное состояние.



Восстановительные свойства селенистая и теллуристая кислоты проявляют лишь при взаимодействии с сильными окислителями:



Селеновая и теллуровая кислоты – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Свободная теллуровая кислота обычно выделяется в виде кристаллогидрата  $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$  или  $H_6TeO_6$ . В ортотеллуровой кислоте атомы водорода могут частично или полностью замещаться атомами металлов ( $K_6TeO_6$ ). Селеновая кислота по силе близка к серной кислоте, водный раствор теллуровой кислоты проявляет свойства слабой кислоты.

В ряду  $H_2SO_4 - H_2SeO_4 - H_2TeO_4$  ( $H_6TeO_6$ ) кислотные свойства уменьшаются. Селеновая кислота  $H_2SeO_4$  – белое кристаллическое вещество, жадно притягивающее влагу. Селеновая кислота менее устойчива, чем серная кислота, поэтому она более сильный окислитель, чем  $H_2SO_4$ . Селеновая кислота обугливает органические вещества. Окислительные свойства теллуровой кислоты слабее, чем у серной кислоты. Концентрированная серная кислота не окисляет концентрированную соляную кислоту, селеновая кислота окисляет  $HCl$  с выделением свободного хлора:



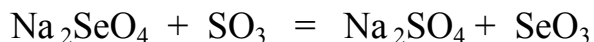
За счет выделения атомарного хлора смесь селеновой и соляной кислот растворяет золото и платину. Кроме того, золото не растворяется в горячей серной кислоте, горячая безводная селеновая кислота растворяет его:



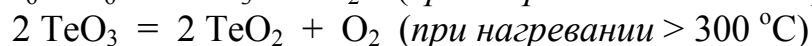
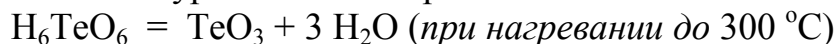
Оксид селена(VI) – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде с образованием селеновой кислоты:



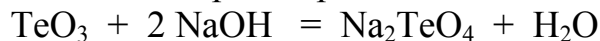
$H_2SeO_4$  при нагревании не разлагается с образованием триоксида селена, его получают при взаимодействии селената натрия с избытком оксида серы (VI):



При нагревании теллуровая кислота разлагается:



$TeO_3$  – порошок желтого цвета, не растворяется в воде, а также в разбавленных растворах кислот и щелочей. Триоксид теллура растворяется только в концентрированных водных растворах щелочей:



**Применение элементов VI A-группы и их соединений.** 1. Кислород применяют в металлургии при производстве чугуна и стали. В смеси с ацетиленом для сварки и резки металлов.

2. Жидкий кислород – составная часть ракетного топлива. В ракетной технике применяют и пероксид водорода.

3. Пероксид водорода применяется для обработки и травления поверхности металлов, для производства неорганических и органических пероксидов, для обеззараживания сточных вод, в медицине и косметике. Основная масса пероксида водорода идет на отбеливание естественных и искусственных волокон, бумажной массы, для осветления мыл и синтеза синтетических моющих средств. В пищевой промышленности  $H_2O_2$  используют для удаления из некоторых продуктов солей сернистой кислоты (дисульфитация). Ионы  $SO_3^{2-}$  окисляются в  $SO_4^{2-}$  и затем связываются в малорастворимый  $CaSO_4$ .

4. Серу применяют для производства серной кислоты, взрывчатых веществ, для вулканизации каучука.

5. Нерастворимые в воде сульфиды имеют разнообразную яркую окраску, поэтому их широко используют в качестве пигментов при производстве красок. Сплавы, полученные в результате прокаливания сульфидов щелочно-земельных металлов с добавками флюса (плавиковый шпат, бура) и следами тяжелых металлов, применяют для изготовления светящихся красок. В кожевенной промышленности сульфиды натрия, кальция, бария применяют для обезволачивания шкур.

6. В медицине ванны с сульфидом калия применяют для лечения кожных заболеваний. Мелкодисперсная сера – основа мазей, необходимых для лечения грибковых заболеваний. Все сульфамидные препараты – это органические соединения серы.

7. Сульфаты находят самое широкое применение: сульфат хрома и хромокалиевые квасцы используют в качестве дубителей при выделке шкур и меха; сульфат магния – как слабительное средство; алюмокалиевые квасцы вызывают свертывание крови; сульфат бария при рентгеноскопии органов пищеварения; медный купорос применяют для борьбы с вредителями сельского хозяйства, сульфат кальция в строительстве; сульфат натрия в производстве стекла и т.д.

8. Основная масса производимого теллура потребляется металлургией. Добавки теллура к свинцу повышают прочность и коррозионную устойчивость изделий из свинца. Медь и сталь, содержащие теллур легко обрабатываются резанием. В производстве стекла добавки теллура придают ему коричневый оттенок и увеличивают коэффициент лучепреломления.

9. Селен применяют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. Селен и теллур применяют в полупроводниковой технике.

**Биологическая роль и физиологическое действие неметаллов шестой группы.** Кислород – относится к числу важнейших элементов, составляющих основу живых веществ. Окисление кислородом питательных веществ (углеводов, белков, жиров) служит источником энергии, необходимой для живых организ-

мов. Озон как сильный окислитель используют для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и очистки питьевой воды.

**Сера** – биогенный химический элемент, т.е. постоянная составная часть организма человека. Большая ее часть в виде органических кислот входит в состав аминокислот. Содержится в волосах, коже, костях, хрящах, желчи, в нервной ткани и других клетках организма. Входит в состав инсулина и участвует в его образовании. В живых организмах сера, входящая в состав аминокислот окисляется конечным продуктом окисления преимущественно являются сульфаты, но могут образовываться свободная сера, тиосульфаты и политионовые кислоты. Образующаяся в организме серная кислота участвует в обезвреживании ядовитых соединений (фенола, крезола, индола), вырабатываемых в кишечнике из аминокислот, а также связывает многие чужеродные для организма соединения (лекарственные препараты и их метаболиты), которые затем выводятся из организма.

Наиболее ядовитым из соединений серы является сероводород, вызывающий смерть от остановки дыхания. ПДК его в воздухе  $10 \text{ мг/м}^3$ , в смеси с углеводородами токсичность резко возрастает, ПДК –  $3 \text{ мг/м}^3$ . В результате тепловой обработки продуктов питания (фасоль, птица), в состав которых входят белки содержащие серу, происходит их разрушение с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ . Поэтому для консервирования таких продуктов используют металлические банки, покрытые изнутри лаком, чтобы избежать образования  $\text{SnS}$ . Ядовитыми являются и пары  $\text{CS}_2$ , их высокие концентрации действуют наркотически. Диоксид серы при его содержание в воздухе более чем  $0,03\text{-}0,05 \text{ мг/л}$  вызывает одышку, бронхит, воспаление легких. Аэрозоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) более токсичен, чем серная кислота, его раздражающее действие проявляется уже при  $1 \text{ мг/м}^3$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги и глубокие язвы. Пероксодисульфаты щелочных металлов способствуют появлению аллергических заболеваний.

**Селен.** Все соединения селена ядовиты, но в определенных дозах. Для здоровья нам необходимо получать ежедневно всего  $0,00001 \text{ г}$  селена. В тканях большинства живых существ содержится от  $10^{-6}$  до  $10^{-4} \%$  (мас.) этого элемента. Селен в основном концентрируется в печени и почках. При больших дозах селен скапливается в ногтях и волосах, очевидно, замещает серу в серосодержащих кислотах. Токсическое действие на животных оказывают селениты и селенаты. При больших дозах селена в почве гибнет скот и птица, при недостатке его умирают младенцы – особенно мужского пола. Селен способен предохранять организм от отравления ртутью и кадмием, способствует связыванию этих токсичных металлов. В больших дозах селен токсичен. ПДК соединений селена в воздухе рабочих помещений –  $2 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$ . Распад соединений селена в организме животных приводит к выделению высокотоксичного диметилселена  $\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$ , имеющего чесночный запах.

**Теллур.** Биологическая роль теллура в живых организмах не выяснена. Установлено, что избыток теллура ведет к замещению серы в тиоловых группах, что приводит к ингибированию ферментов. Соединения теллура менее ядовиты, чем селена. Самое опасное из соединений теллура –  $\text{H}_2\text{Te}$ . В организме соединения теллура восстанавливаются до элементарного теллура, который выделяется постепенно в виде различных производных, обладающих сильным чесночным запахом. Последний появляется даже после поступления в организм ничтожных количеств теллура ( $10^{-12} \text{ г}$ ). ПДК теллура в воздухе  $10^{-5} \text{ г/м}^3$ .

Селен и теллур, попадая в организм человека в виде различных соединений, действуют аналогично мышьяку. Газообразные соединения селена и теллура вызывают головную боль и раздражение верхних дыхательных путей. При отравлении селеном и теллуrom появляется неприятный запах от всего тела и из полости рта.

#### **4.5. Лабораторная работа "Кислород. Пероксид водорода"**

**Цель работы:** познакомиться со свойствами кислорода и пероксида водорода.

##### **Опыт 1. Получение и свойства кислорода**

А) В сухую пробирку поместите приблизительно 0,5 г хлората калия. Укрепите пробирку в лапке штатива и нагрейте ее до начала плавления соли. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Обнаруживается ли присутствие кислорода? К расплавленной соли добавьте несколько кристаллов диоксида марганца в качестве катализатора. Пробирку снова подогрейте. Выделяющийся газ испытайте с помощью тлеющей лучинки. Составьте уравнение реакции.

Б) В сухую пробирку поместите приблизительно 0,5 г перманганата калия. Укрепите пробирку в лапке штатива и нагрейте ее. Выделяющийся газ испытайте с помощью тлеющей лучинки. Составьте уравнение реакции.

##### **Опыт 2. Окисление гидроксида марганца(II) и железа(II)**

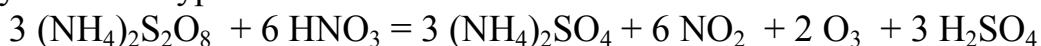
А) В пробирку налейте 5 капель раствора сульфата марганца и добавьте 2-3 капли раствора щелочи. Пробирку, в которой получали кислород в опыте 1, закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки погрузите в осадок  $Mn(OH)_2$ . Нагрейте пробирку с  $KMnO_4$  (или  $KClO_3$ ) и пропустите кислород через осадок  $Mn(OH)_2$ . Как изменяется цвет осадка? Составьте уравнения реакций получения и окисления гидроксида марганца(II) кислородом, учитывая, что в результате реакции получается гидроксид марганца(IV).

Б) В пробирку налейте 5 капель раствора сульфата железа(II) и добавьте 2-3 капли раствора щелочи. Пробирку, в которой получали кислород в опыте 1, закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки погрузите в осадок  $Fe(OH)_2$ . Нагрейте пробирку с  $KMnO_4$  (или  $KClO_3$ ) и пропустите кислород через осадок  $Fe(OH)_2$ . Как изменяется цвет осадка? Составьте уравнения реакций получения и окисления гидроксида железа(II) кислородом, учитывая, что в результате реакции получается гидроксид железа(III).

##### **Опыт 3. Получение и свойства озона**

Закрепите пробирку в штативе, поместите в нее 3-4 микрошпателя персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  и 10 капель концентрированной азотной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Слегка нагрейте пробирку. Образующийся озон пропустите сначала через раствор иодида калия (3-5 капель), а затем через раствор сульфата марганца(II). Какие явления происходят в растворах? Напишите уравнения реакций окис-

ления озоном иодида калия и сульфата марганца в присутствии воды. Озон получается по уравнению:



**Опыт 4.** *Каталитическое разложение пероксида водорода*

А) Налейте в пробирку 8-10 капель 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и внесите в пробирку несколько кристаллов диоксида марганца в качестве катализатора. Выделяющийся газ испытайте с помощью тлеющей лучинки. Составьте уравнение реакции. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

Б) Налейте в пробирку 6-7 капель насыщенного раствора дихромата калия и слегка подогрейте. Добавьте 2 капли 30 %-ного раствора пероксида водорода. Происходит почернение раствора за счет образования промежуточных соединений типа  $\text{K}_2[\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]$ . Через 1-2 минуты происходит бурное разложение промежуточных соединений с выделением кислорода. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Что происходит? Составьте уравнение реакции. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

**Опыт 5.** *Окислительные свойства пероксида водорода*

А) В пробирку к 3 каплям раствора иодида калия прибавьте 2 капли разбавленного раствора серной кислоты и затем по каплям прибавляйте раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  до появления желтой окраски. Образование йода становится более заметным, если к раствору в пробирке добавить несколько капель органического растворителя или несколько капель крахмального клейстера. Составьте уравнение реакции.

Б) К 3-4 каплям раствора соли свинца добавьте 1-2 капли сероводородной воды (или сульфида натрия). Что происходит? В эту же пробирку добавьте 3-5 капель 10 %-ного раствора пероксида водорода. Происходит окисление сульфида свинца в сульфат свинца. Как изменяется цвет осадка? Напишите уравнения реакций.

**Опыт 6.** *Восстановительные свойства пероксида водорода*

А) В пробирку внесите 2-3 капли раствора перманганата калия и 2-3 капли разбавленного раствора серной кислоты. Затем к полученному в пробирке раствору добавьте несколько капель раствора пероксида водорода до изменения окраски раствора. Выделяющийся газ испытайте с помощью тлеющей лучинки. Составьте уравнение реакции.

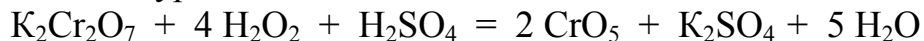
Б) К 4-5 каплям раствора нитрата серебра добавьте по каплям раствор аммиака до растворения образовавшейся мути. К полученному раствору прибавьте по каплям 3 %-ный раствор пероксида водорода. Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций.

**Опыт 7.** *Гидролиз пероксида натрия*

В пробирку налейте 2-3 мл воды и добавьте немного пероксида натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Затем в раствор добавьте немного диоксида марганца и испытайте выделяющийся газ тлеющей лучинкой. С помощью индикатора определите характер среды в растворе. Напишите уравнение гидролиза  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

**Опыт 8.** *Получение пероксида хрома*

Налить в пробирку 2 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода, 3 мл разбавленного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 мл эфира и 1-2 капли раствора дихромата калия. В результате образуется пероксид хрома  $\text{CrO}_5$ , хорошо растворяющийся в эфире и окрашивающий эфирный слой в ярко синий цвет. Реакция протекает по уравнению:



Эта реакция применяется для обнаружения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **Опыт проводить вдали от огня.**

**Опыт 9.** *Получение пероксидного соединения ванадия*

К 5 каплям раствора ванадата аммония или натрия добавить 3-4 капли серной кислоты и несколько капель раствора пероксида водорода. Раствор окрашивается в вишнево-красный или розово-коричневый цвет вследствие образования перковсанадиевой кислоты  $\text{HVO}_4$

**4.6. Лабораторная работа "Сера и ее соединения"**

**Цель работы:** *Познакомиться со свойствами серы и ее соединений*

**Опыт 1.** *Получение серы*

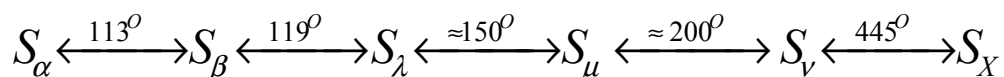
Кристаллик тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворите в пробирке в небольшом количестве воды. К полученному раствору прилейте несколько капель разбавленной серной или соляной кислоты. Помутнение раствора происходит в результате выделения коллоидной серы. Отметьте окраску раствора и составьте уравнение протекающей реакции.

**Опыт 2.** *Поведение серы при различных температурах*

Тяга! В пробирку, укрепленную в деревянном держателе, насыпьте серы примерно на 1/3 пробирки. Пробирку медленно нагревайте. При 113 –119 °С сера плавится и превращается в легко подвижную прозрачную желтую жидкость, похожую на янтарь. При температуре около 150 °С жидкая сера буреет, при 187 °С - превращается в бурую вязкую массу (не выливается из пробирки). При 200 °С сера становится почти черной и по вязкости похожей на смолу, при 400 °С – переходит в легко подвижную жидкость, темно коричневого цвета, а при 445 °С сера закипает, образуя желто-оранжевые пары. Наблюдаемые явления связаны со способностью серы образовывать различные модификации, отличающиеся плотностью и температурами плавления. При плавлении молекулярных кристаллов серы образуется жидкость, состоящая из молекул  $\text{S}_8$ . При дальнейшем нагревании (150 - 200 °С) циклические молекулы и получившиеся линейные радикалы соединяются друг с другом, образуя полимерные цепи. При более высокой температуре происходит деструкция молекул с образованием радикалов  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_2$ . В парах серы существует равновесие между молекулами  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_2$ . Повышение температуры смещает равновесие в сторону двухатомных молекул. Распад на отдельные атомы происходит при 1500 °С. Изменение ок-



раски серы при ее нагревании также связано с соответствующими изменениями в ее молекулярной структуре:



$S_{\alpha}$  – ромбическая;  $S_{\beta}$  – призматическая;  $S_{\lambda}$  – жидкая;  $S_{\mu}$  – пластическая;  $S_{\nu}$  – жидкая;  $S_{\chi}$  – пары серы.

Остывающая в пробирке сера постепенно претерпевает те же изменения, что и при нагревании, но в обратном порядке: сначала загустевает, затем становится жидкой, легко подвижной и в конце затвердевает.

### **Опыт 3.** *Получение пластической серы*

Жидкую серу вылейте тонкой струйкой в стакан с холодной водой. Полученную массу выньте из воды, высушите между листами фильтровальной бумаги и ознакомьтесь с физическими свойствами серы. Пластическая сера состоит из молекул различной структуры и различной молярной массы. Сохраните полученную серу до конца занятия и убедитесь, что пластическая сера стала хрупкой, т.е. ее физические свойства изменились. При быстром охлаждении кристаллы ромбической серы не успели образоваться. Но постепенно менее устойчивая аллотропная форма переходит в более устойчивую форму.

### **Опыт 4.** *Восстановительные свойства серы*

Тяга! В пробирку налейте 1-2 мл концентрированного раствора азотной кислоты и внесите в пробирку небольшой кусочек серы. Содержимое пробирки нагрейте. Азотная кислота при этом восстанавливается до оксида азота (II), а сера окисляется до сульфат-иона, который можно легко обнаружить, добавив к полученному раствору несколько капель раствора хлорида бария. Составьте уравнения реакций окисления серы и обнаружения сульфат-иона.

### **Опыт 5.** *Получение солей сероводородной кислоты*

В пробирки с растворами солей:

а) марганца(II), никеля(II), свинца(II);

б) цинка(II), меди(II), кадмия(II)

прибавьте несколько капель сульфида натрия или аммония. Отметьте цвет образовавшихся осадков. Проверьте их растворимость в соляной кислоте. Составьте уравнения реакций.

### **Опыт 6.** *Гидролиз солей сероводородной кислоты*

А) С помощью фенолфталеина проверьте характер среды в растворе сульфида натрия. Напишите уравнения гидролиза этой соли в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Б) Тяга! К 3-4 каплям раствора:

а) сульфата алюминия,

б) сульфата хрома(III)

прибавьте несколько капель раствора сульфида натрия. Отметьте наблюдаемые явления. Проверьте отношение полученного осадка к кислотам и щелочам, предварительно разделив его на две части.

**Опыт 7.** *Восстановительные свойства сероводорода и его солей*

В пробирку внесите по 2-3 капли раствора:

- а) перманганата калия,
- б) дихромата калия.

В пробирку добавьте по 2-3 капли разбавленной серной кислоты и несколько капель раствора сульфида натрия до изменения окраски раствора. Составьте уравнение реакции.

**Опыт 8.** *Получение диоксида серы и его растворение в воде*

Тяга! В колбу Вюрца внесите 5- 10 г кристаллического сульфита натрия. В капельную воронку налейте 20 –30 мл раствора серной кислоты (разбавленной 1 : 1). Серную кислоту добавляйте небольшими порциями, только после того, как прореагировала предыдущая порция. Диоксид серы, образующийся в колбе Вюрца, пропустите в стакан или цилиндр с водой (50 – 100 мл воды). Если выделение газа идет медленно, то колбу слегка подогрейте. Полученный раствор  $\text{SO}_2$  сохраните для следующего опыта.

С помощью индикатора определите характер среды в полученном растворе. Составьте уравнение реакции получения  $\text{SO}_2$ , уравнение реакции растворения диоксида серы в воде и уравнение ступенчатой диссоциации сернистой кислоты. Почему водный раствор сернистой кислоты обладает резким запахом  $\text{SO}_2$ ?

**Опыт 9.** *Восстановительные свойства раствора диоксида серы и сульфита натрия*

А) В три пробирки, содержащие по 3-4 капли водного раствора  $\text{SO}_2$ , добавьте: в первую – хлорной воды, во вторую – бромной воды, в третью – йодной воды. Что наблюдается? Присутствие в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  докажете с помощью раствора хлорида бария. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции. Какие свойства проявляет  $\text{SO}_2$  в этих реакциях.

Б) В пробирку налейте:

а) по 2-3 капли раствора дихромата калия и разбавленной серной кислоты, б) по 2-3 капли раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты. К смеси добавьте несколько капель раствора сернистой кислоты или несколько кристаллов сульфита натрия. Отметьте изменение цвета раствора. Какие свойства проявляет сернистая кислота или ее соль в этой реакции? Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции. (Данная реакция может служить реакцией открытия иона  $\text{SO}_3^{2-}$  в отсутствии других восстановителей)

В) В пробирку с 3-4 каплями раствора сернистой кислоты добавьте несколько кристаллов нитрита натрия. Что наблюдается? Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции. С помощью раствора хлорида бария установите присутствие сульфат-иона в продуктах реакции.

Г) В пробирку с 3-5 каплями раствора сернистой кислоты добавьте несколько капель 3 %-ного раствора пероксида водорода. Каким образом можно доказать присутствие иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в продуктах реакции? Составьте уравнение реакции.

**Опыт 10.** *Окислительные свойства раствора диоксида серы*

В пробирку с 3-5 каплями раствора сернистой кислоты добавьте несколько капель раствора сульфида натрия. Что происходит? Какова роль сульфид-иона в этой реакции? Составьте уравнение реакции.

**Опыт 11.** *Обезвоживающее действие концентрированной серной кислоты*

А) Стекланный стакан поставьте в сосуд с песком. В стакан поместите примерно 5 г сахарного песка, слегка смоченного водой. Перемешайте его с 5 мл концентрированной серной кислоты. Что происходит? Составьте уравнение реакции обугливания сахара.

Б) Лучинку смочите раствором концентрированной серной кислоты. Что происходит? Составьте уравнение реакции обезвоживания целлюлозы.

В) В пробирку поместите немного синих кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (или зеленых  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), добавьте примерно 0,5 мл концентрированной серной кислоты и осторожно подогрейте пробирку. Объясните наблюдаемые явления.

**Опыт 12.** *Окислительные свойства концентрированной и разбавленной серной кислоты*

В две пробирки налейте по 5-10 капель концентрированной серной кислоты. В одну пробирку поместите гранулу цинка, в другую – меди. Пробирки нагрейте на небольшом пламени спиртовки. Над пробиркой с медью подержите влажную лакмусовую бумажку, над пробиркой с цинком – фильтровальную бумагу, пропитанную раствором нитрата свинца(II). По запаху газов и изменению окраски бумажек определите, какой газ выделяется. Испытайте действие разбавленной серной кислоты на цинк и медь. Составьте уравнения реакций.

**Опыт 13.** *Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте* **Обнаружение сульфат-иона**

В одну пробирку внесите 2-3 капли раствора сульфата натрия, в другую – 2-3 капли раствора сульфита натрия. В обе пробирки добавьте 1-2 капли раствора хлорида бария. В обеих ли пробирках выпадает осадок? Добавьте в обе пробирки по 2-3 капли разбавленной азотной (соляной) кислоты. Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакций получения сульфата и сульфита бария и растворения последнего в кислоте.

**Опыт 14.** *Окисление тиосульфата натрия хлором*

В пробирку с 4-5 каплями раствора тиосульфата натрия прибавьте по каплям хлорную воду. Одинаковые ли продукты образуются при недостатке и избытке хлора? Приведите графическую формулу тиосульфата натрия. Составьте соответствующие уравнения реакций. Какое практическое применение находит эта реакция?

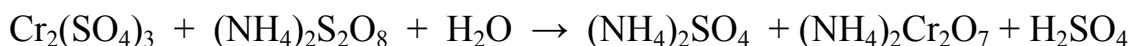
**Опыт 15.** *Окисление тиосульфата натрия йодом*

В пробирку с несколькими каплями йодной воды прибавьте по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания йодной воды. В результате реакции получается бесцветный раствор тетрагидротетратионата натрия. Какое практическое применение имеет эта реакция?

**Опыт 16.** *Окислительные свойства пероксодисульфата аммония*

А) В пробирку с 3-4 каплями раствора иодида калия прибавьте несколько капель раствора пероксодисульфата аммония до изменения окраски раствора. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, имея в виду, что ион  $S_2O_8^{2-}$  превращается в ион  $SO_4^{2-}$ .

Б) В пробирку внесите 5-6 капель раствора соли хрома(III), 3-4 каплями серной кислоты и 1-2 капли нитрата серебра в качестве катализатора. Нагрейте содержимое пробирки на слабом пламени горелки. В горячий раствор добавьте 2-3 кристаллика пероксодисульфата аммония и снова смесь нагрейте. Отметьте изменение окраски раствора. Реакция протекает по схеме:



Расставьте коэффициенты в данной реакции.

**Контрольное задание**

Получите у преподавателя немного сухой соли. Часть соли поместите в пробирку и растворите в небольшом количестве воды. Установите, какая это соль (сульфид, сульфит, тиосульфат или сульфат натрия). Составьте уравнения проведенных вами реакций, на основании которых вы делаете вывод о присутствии или отсутствии каждого иона.

**Контрольные вопросы и задачи**

1. Как изменяется потенциал ионизации, сродство к электрону и свойства элементов шестой группы главной подгруппы? Почему?
5. Напишите уравнение диссоциации сероводородной кислоты. Как отразится на равновесии добавление к раствору: а) соляной кислоты, б) щелочи, в) нитрата свинца?
6. Как изменяются кислотные и окислительно-восстановительные свойства в ряду: а)  $H_2S - H_2Se - H_2Te$ ; б)  $H_2SO_4 - H_2SeO_4 - H_2TeO_4$ ? Соли, какой кислоты будут подвергаться гидролизу в большей степени? В какой кислоте можно растворить золото?
7. На сульфид железа(II) действовали: а) соляной кислотой, б) азотной кислотой. Напишите уравнения соответствующих реакций.
8. Приведите примеры: а) двух сульфидов растворимых в воде, б) нерастворимых в воде, но растворимых в кислоте, в) нерастворимых и в воде и в кислоте. Напишите уравнения реакций их получения.
9. Какие способы получения  $SO_2$  существуют? Какие ионы получаются при пропускании  $SO_2$  а) в чистую воду, б) хлорную воду?

10. 10. Напишите графические формулы: тиосульфата натрия, дисульфата натрия, пероксодисульфата натрия. Могут ли эти соли принимать участие в окислительно-восстановительных процессах? Какую роль они могут выполнять при этом? Приведите примеры реакций.
11. 11. Можно ли в качестве осушителя применять серную концентрированную кислоту для следующих газов: сероводорода, углекислого газа, бромоводорода, иодоводорода? Напишите уравнения соответствующих реакций.
12. 12. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
- $$\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{S} + \text{NaOH} = \\ \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbS} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) = \\ \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} = \\ \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Bi} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \\ \text{KClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \\ \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \\ \text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Be} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \\ \text{SO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \\ \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \\ \text{SO}_2 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \\ \text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \\ \text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \\ \text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NO}_2 = \\ \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaClO} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \\ \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KHSO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

## 5. Свойства неметаллов VA-группы

### 5.1. Общая характеристика неметаллов пятой группы

В главной подгруппе V группы находятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Азот, фосфор и мышьяк – неметаллы, причем азот – третий по электроотрицательности неметалл (после фтора и кислорода). Сурьма – типичный амфотерный элемент, а у висмута преобладают металлические свойства. Электронная конфигурация валентного слоя атомов данной подгруппы  $ns^2 np^3$ . Общая характеристика неметаллов этой группы приведена в таблице 6.

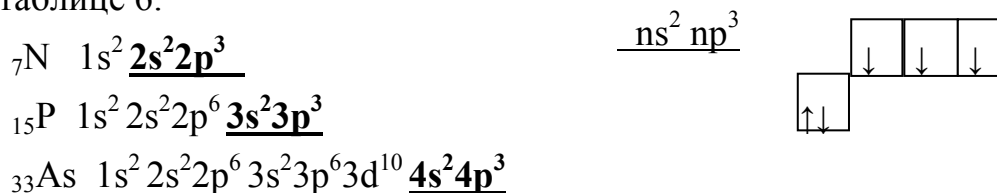


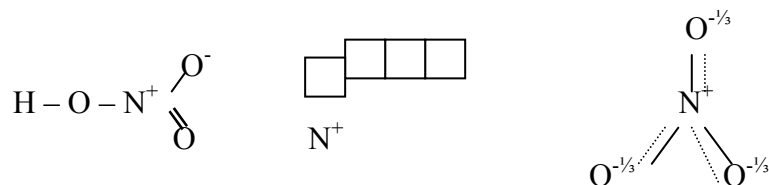
Таблица 6.

### Свойства элементов VA – группы

Элемент и его свойства		N	P	As
Относительная атомная масса		14,007	30,974	74,922
Температура,	плавления	-209,9	44,1	818

°С	кипения	-195,8	280,5	612
Радиус, нм		0,092	0,128	0,139
Потенциал ионизации, кДж/моль		1405	1062	966
Относительная электроотрицательность		3,0	2,1	2,0
Степень окисления		-3,-2,-1, 1, 2, 3, 4,5	-3,-2, 1, 3, 5	-3, 3, 5

Элементы этой подгруппы могут быть 3-х валентны и 5-ти валентны (кроме азота). Максимальная валентность азота за счет неподеленной электронной пары может быть равна четырем:

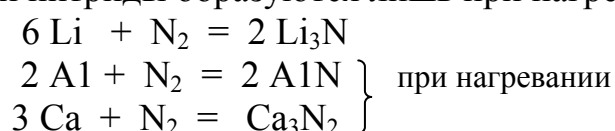


## 5.2. Свойства азота и его соединений

**Азот.** Природный газ состоит из двух стабильных изотопов:  $^{14}\text{N}$  (99,635% мас.) и  $^{15}\text{N}$  (0,365% мас.). При нормальных условиях химически чистый азот – газ, без вкуса, цвета и запаха, плохо растворим в воде (15,4 мл в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$  при 20 °С). Азот главная составная часть воздуха (78,09 % - по объему, 75,51 % - по массе).

В молекуле азота связь тройная ( $\text{N} \equiv \text{N}$ ), энергия связи равна 940 кДж/моль, а длина связи – 0,110 нм. Этим и объясняется то, что молекула  $\text{N}_2$  – одна из самых прочных молекул и то, что азот химически инертен при обычных условиях и в отсутствие катализатора. Молекула  $\text{N}_2$  практически не распадается на атомы даже при высоких температурах. При 3000 К и нормальном давлении диссоциирует лишь 0,1 % молекул азота.

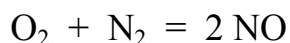
При обычных условиях азот реагирует лишь с литием, образуя нитрид лития. С другими металлами нитриды образуются лишь при нагревании:



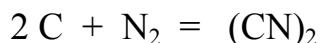
При температуре 500 °С и давлении 200 – 1000 атм. в присутствии катализатора азот реагирует с водородом, образуя аммиак:



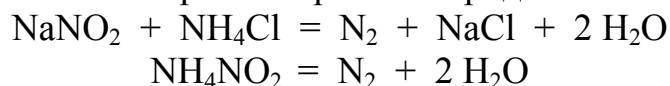
При температуре 3000–4000 °С частично взаимодействует с кислородом:



С галогенами и серой азот не взаимодействует. С раскаленным коксом он образует дициан:



В промышленности азот получают путем сжижения воздуха с последующей фракционной разгонкой жидкого воздуха. В лаборатории  $\text{N}_2$  получают разложением смеси нитрита натрия и хлорида аммония

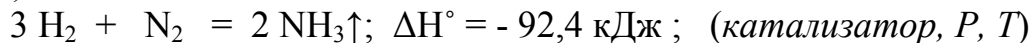


## Соединения азота с водородом

Формула	Название	Структура	Кислотно-основные свойства
$\text{NH}_3$	Аммиак	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{N}^3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	Осн. $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{N}_2\text{H}_4$	Гидразин	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{N}^2 \text{ --- } \text{N}^2 \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Осн. $K = 8,5 \cdot 10^{-7}$
$\text{NH}_2\text{OH}$	Гидроксиламин	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{O} - \text{N}^1 \\   \\ \text{H} \end{array}$	Кисл. $K = 1 \cdot 10^{-14}$ Осн. $K = 1 \cdot 10^{-6}$
$\text{HN}_3$	Азотистоводородная кислота	$\text{H} - \text{N}^3 = \text{N}^{+5} = \text{N}^3$	Кисл. $K = 1 \cdot 10^{-5}$

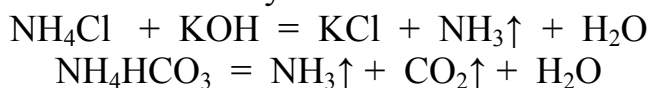
**Аммиак**  $\text{NH}_3$  – газ с резким характерным запахом, значительно легче воздуха, очень хорошо растворяется в воде (700 объемов в 1 объеме воды). Высокая растворимость аммиака в воде в значительной степени обусловлена образованием водородных связей между молекулами аммиака и молекулами воды. Из-за образования водородных связей в жидком аммиаке молекулы тоже ассоциированы.

В промышленности аммиак получают по обратимой реакции в присутствии катализатора (металлическое железо с примесью оксидов алюминия и калия):

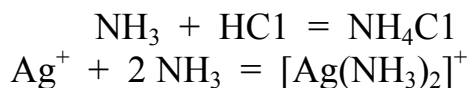


В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение выхода аммиака должно происходить при повышении давления и понижении температуры. При низких температурах скорость реакции очень маленькая, поэтому процесс ведут при 400 – 600 °С и давлении 10 – 100 МПа.

В лаборатории  $\text{NH}_3$  получают действием щелочей на соли аммония, либо термическим разложением малоустойчивых солей аммония:



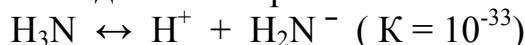
За счет неподеленной пары электронов у атома азота на  $sp^3$ -гибридной орбитали аммиак проявляет свойства основания (легко присоединяет катион водорода с образованием иона аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и склонен к образованию комплексных соединений:



Аммиак – слабое основание ( $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

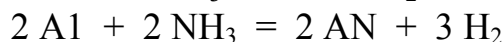
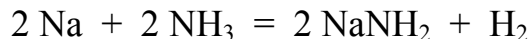
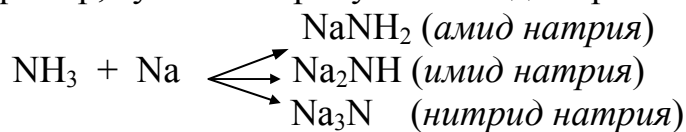


Молекула  $\text{NH}_3$  подобно воде может проявлять кислотные свойства:

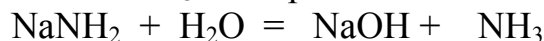


Поскольку константа диссоциации воды равна  $10^{-16}$ , то в водной среде кислотные свойства аммиака выявить трудно.

Аммиак вступает в реакции замещения со щелочными металлами и некоторыми другими металлами при высоких температурах или в среде жидкого аммиака. Например, сухой газ пропускают над нагретым металлом:

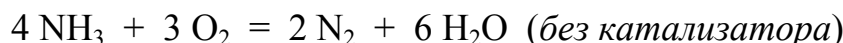


Амиды, имиды и нитриды – большей частью твердые вещества, разлагаются водой с образованием  $\text{NH}_3$  и гидроксидов металлов:



Гидролизу подвергаются нитриды, образованные активными металлами. Нитриды с ковалентной связью (или близкой к ней) устойчивы к воде и кислотам при комнатной температуре.

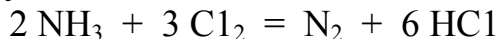
Поскольку азот в  $\text{NH}_3$  имеет низшую степень окисления, аммиак проявляет восстановительные свойства, например, горит в кислороде:



Окисление аммиака лежит в основе процесса производства азотной кислоты:

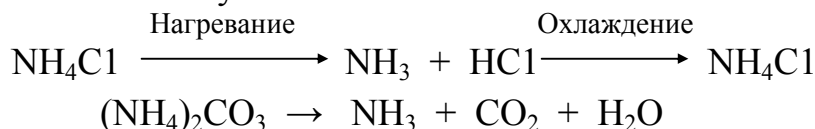


Аммиак взаимодействует с галогенами:



Аммиак образует соли аммония почти со всеми известными кислотами. Почти все соли аммония хорошо растворимы в воде. При нагревании они разлагаются. Характер разложения соли зависит от аниона соли. В связи с этим соли аммония делятся на три группы:

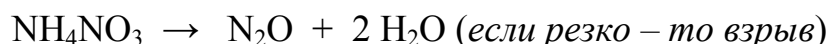
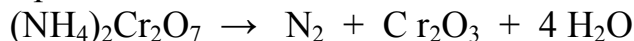
а) Соли, образованные летучей кислотой:



б) Соли, образованные нелетучей кислотой:



в) Соли, в которых анион – окислитель:



**Кислородные соединения азота.** Наиболее характерные кислородные соединения азота и их свойства приведены в таблице 8.

Таблица 8

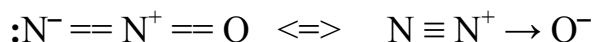
Свойства кислородных соединений азота

Формула оксида	Получение оксида	Формула кислоты	Название кислоты	Кислотные свойства	Название солей
----------------	------------------	-----------------	------------------	--------------------	----------------

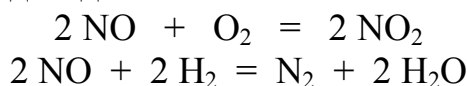


N <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (тв.) →	Несолеобразующий оксид			
NO	Cu + HNO <sub>3</sub> (разб.) →	Несолеобразующий оксид			
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub> →	HNO <sub>2</sub>	азотистая	K = 4 · 10 <sup>-4</sup>	нитриты
NO <sub>2</sub>	NO + O <sub>2</sub> → Cu + HNO <sub>3</sub> (конц.) →	HNO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>			
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub> →	HNO <sub>3</sub>	азотная	сильная	нитраты

**Оксид азота(I) N<sub>2</sub>O** – бесцветный газ с приятным запахом, плохо растворяется в воде, обладает свойствами веселящего газа. N<sub>2</sub>O в смеси с кислородом используют для наркоза. При малых концентрациях N<sub>2</sub>O вызывает чувство опьянения, вдыхание чистого N<sub>2</sub>O быстро наступает наркотическое состояние и удушье. N<sub>2</sub>O – несолеобразующий оксид. Образуется при термическом разложении нитрата натрия.



**Оксид азота(II) NO** – бесцветный газ, без запаха, мало растворимый в воде. NO – несолеобразующий оксид. Для NO характерна окислительно-восстановительная двойственность. На воздухе легко окисляется в NO<sub>2</sub> и восстанавливается водородом до азота:

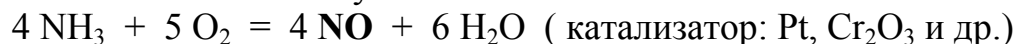


NO – образуется из элементов при электрических разрядах:



При 1500 °С выход NO в данной реакции составляет 0,33%, с увеличением температуры незначительно возрастает. При 3000 °С выход NO – 5%.

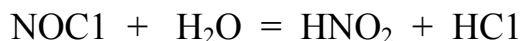
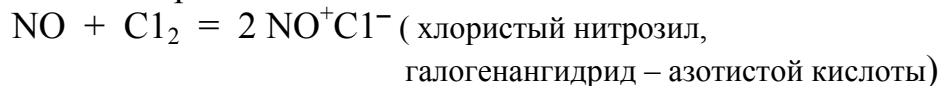
В промышленности NO получают каталитическим окислением аммиака:



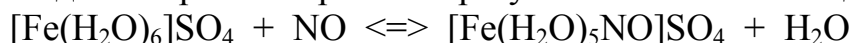
В лаборатории NO при действии на медь разбавленной азотной кислоты:



Молекула :NO – парамагнитна. Благодаря своему неспаренному электрону и неподеленной электронной паре, молекула NO очень реакционно-способна. Удаление электрона приводит к образованию более устойчивого диамагнитного катиона нитрозила NO<sup>+</sup>.



За счет свободной пары электронов образует комплексные соединения:

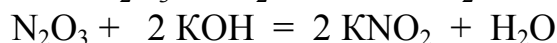
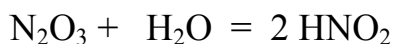


В данной реакции образуется бурый комплекс. Реакция является качественной реакцией на NO и катион Fe<sup>2+</sup>.

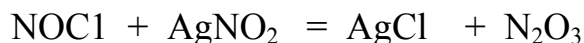
**Оксид азота(III) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – при низких температурах темно-синяя жидкость, очень нестойкое вещество, легко разлагается:



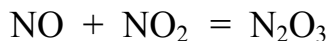
N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кислотный оксид (азотистый ангидрид), хорошо растворим в воде. При взаимодействии с водой и растворами оснований дает азотистую кислоту и соли нитриты:



Оксид азота(III) можно рассматривать как  $\text{NO}^+\text{NO}_2^-$  – нитрит нитрозила:



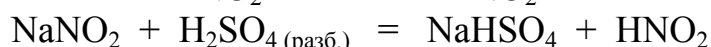
$\text{N}_2\text{O}_3$  можно получить конденсацией при низких температурах стехиометрической смеси:



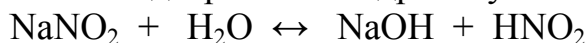
Азотистая кислота может существовать только в растворах, неустойчива, сравнительно легко разлагается:



Азотистая кислота в водных растворах проявляет свойства слабой кислоты ( $K_d = 4 \cdot 10^{-4}$ ):



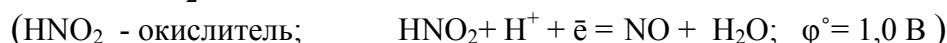
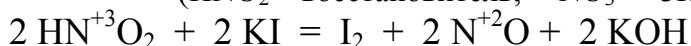
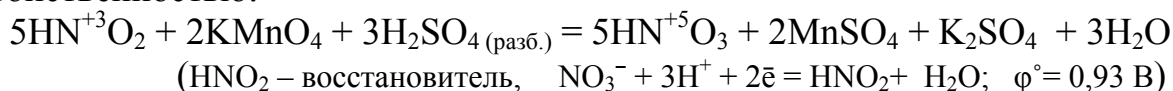
Соли азотистой кислоты подвергаются гидролизу



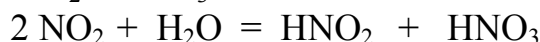
Для получения водных растворов кислоты и нитритов применяют реакции:



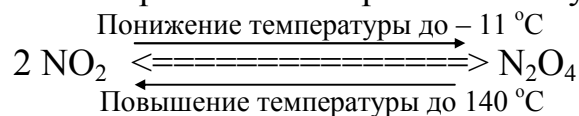
Азотистая кислота и ее соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью:



**Оксид азота(IV)  $\text{NO}_2$**  – бурый газ, с неприятным запахом, раздражает дыхательные пути, очень ядовит, сильный окислитель. Смешанный оксид двух кислот -  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ :

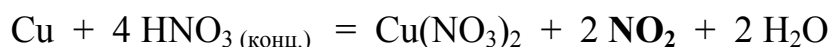


Оксид азота(IV) легко димеризуется. Склонность к димеризации обуславливается наличием неспаренного электрона в молекуле  $\text{NO}_2$  :



Получают  $\text{NO}_2$  окислением  $\text{NO}$ :  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$

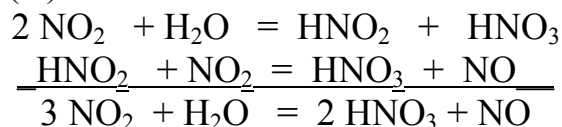
В лаборатории оксид азота(IV) получают взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой или разложением тяжелых металлов:



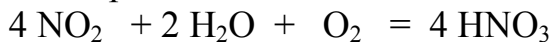
Оксид азота(IV) – хорошо растворяется в воде, образуя смесь кислот, при взаимодействии со щелочами два вида солей – нитриты и нитраты:



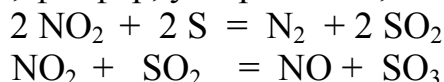
Поскольку  $\text{HNO}_2$  неустойчива, особенно при нагревании, то при растворении  $\text{NO}_2$  в теплой воде основными продуктами реакции являются азотная кислота и оксид азота(II):



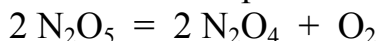
Растворение  $\text{NO}_2$  в воде при избытке  $\text{O}_2$  и под давлением идет по уравнению:



Диоксид азота является довольно сильным окислителем. Например, в атмосфере  $\text{NO}_2$  горят сера, фосфор, углерод ит.д., отнимая кислород:



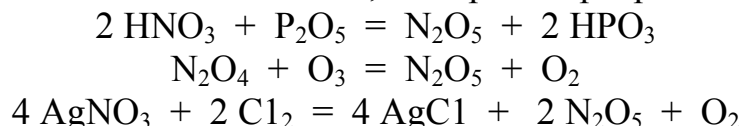
**Оксид азота(V)** (азотный ангидрид)  $\text{N}_2\text{O}_5$  – бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе, возгоняется при  $32^\circ\text{C}$ .  $\text{N}_2\text{O}_5$  – термически неустойчивое вещество, при обычных условиях медленно разлагается, при хранении и нагревании может взрываться:



Оксид азота(V) – сильный окислитель.  $\text{N}_2\text{O}_5$  – металлы превращает в оксиды, органические вещества воспламеняются. Сильные восстановители восстанавливают  $\text{N}_2\text{O}_5$  до азота:



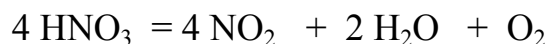
$\text{N}_2\text{O}_5$  – получают из азотной кислоты обезвоживанием ее фосфорным ангидридом или окислением  $\text{NO}_2$  озоном, а нитрата серебра – хлором:



Оксид азота(V) – кислотный оксид, при растворении в воде образует азотную кислоту:

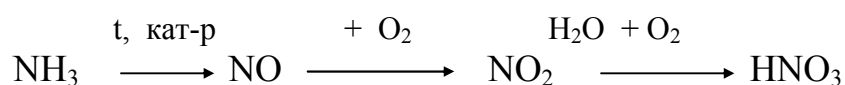


**Свойства азотной кислоты.**  $\text{HNO}_3$  – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой. Очень опасное вещество, ее пары сильно ядовиты и подобно оксидам азота имеют "замедленное действие". Попадание концентрированной  $\text{HNO}_3$  на кожу приводит к тяжелым ожогам. Концентрированная кислота имеет обычно бурю окраску из-за происходящего на свету процесса разложения:



Так же распадается  $\text{HNO}_3$  и при нагревании.

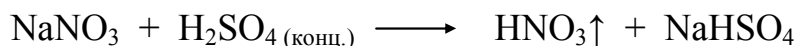
В промышленности азотную кислоту синтезируют в три этапа:



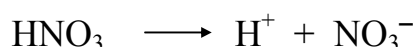
При производстве азотной кислоты образуются нитрозные газы, представляющие собой смесь оксидов азота:  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ . При контакте этих с влажной поверхностью легких образуются азотистая и азотная

кислоты, поражающие легкие, что приводит к отеку и сложным расстройствам. Кроме того, в крови образуются нитриты и нитраты. Под воздействием нитритов гемоглобин теряет способность связывать и переносить кислород, таким образом, нитриты вызывают кислородную недостаточность. В то же время в очень небольших количествах некоторые неорганические нитриты ( $\text{NaNO}_2$ ) и органические нитраты (нитроглицерин) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии.

В лаборатории азотную кислоту получают по реакции при слабом нагревании:

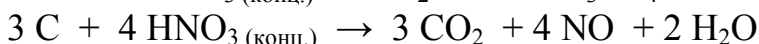


$\text{HNO}_3$  – сильная кислота, соли азотной кислоты гидролизу не подвергаются:



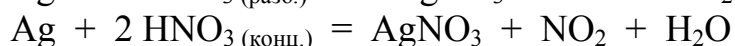
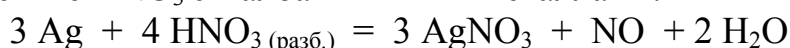
Азотная кислота – достаточно сильный окислитель. Продуктами восстановления одновременно могут быть:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Причем доля продуктов с низкими степенями окисления азота возрастает по мере разбавления кислоты и активности восстановителя. Запись уравнений окислительно-восстановительных реакций с  $\text{HNO}_3$  условна, так как указывают только один продукт восстановления, который преобладает при данных условиях протекания реакции.

Азотная кислота взаимодействует со многими неметаллами:

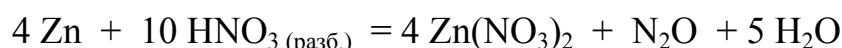


$\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$  – не взаимодействуют с  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$  – пассивируются азотной концентрированной кислотой в результате образования плотной оксидной пленки.

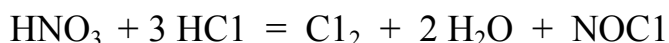
Взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с малоактивными металлами:



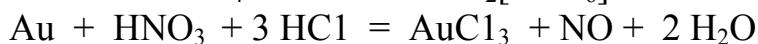
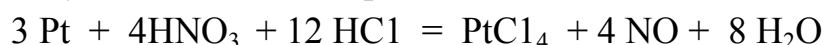
Взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с активными металлами:



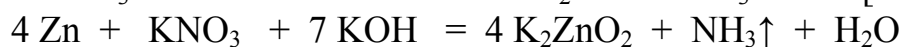
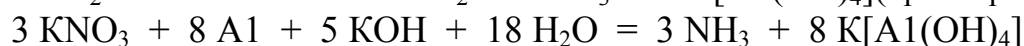
Взаимодействие "царской водки" с металлами (смесь концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  в соотношении 1 : 3)



" $\text{Cl}$ " в момент выделения состоит из атомов, это и обуславливает высокую окислительную способность царской водки

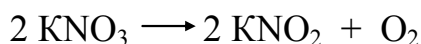


Растворы солей азотистой и азотной кислот обладают незначительными окислительными свойствами (с наиболее сильными восстановителями)

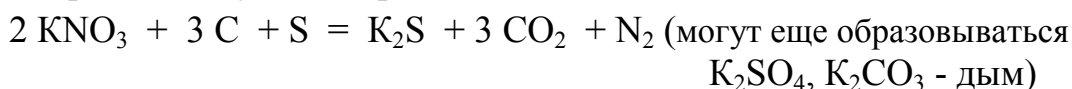


**Свойства солей азотной кислоты.** Соли азотной кислоты – нитраты – белого цвета, хорошо растворимы в воде. Соли щелочных и щелочно-земельных металлов называют селитрами. Характер разложения солей зависит от металла, образующего данную соль:

1. Соли наиболее активных металлов (до магния)



На этом свойстве основано использование нитрата калия в пиротехнике и для получения черного или дымного пороха, который представляет смесь  $\text{KNO}_3$ , древесного угля и серы.



2. Соли металлов, расположенных в ряду напряжений правее магния включая медь:

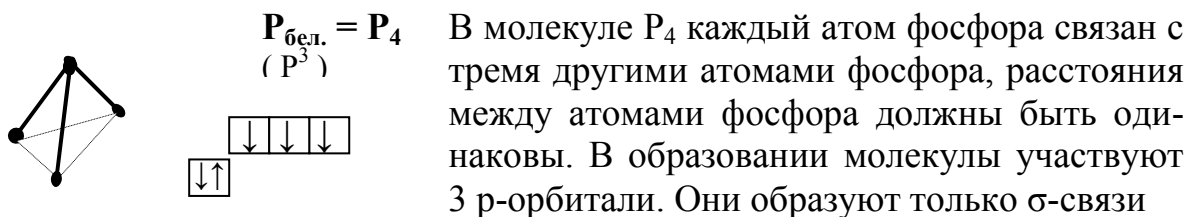


3. Соли малоактивных металлов (правее меди):



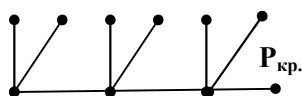
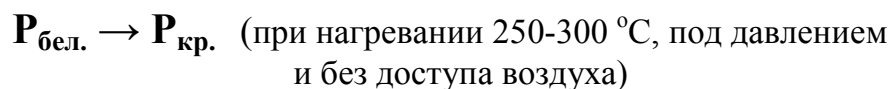
### 5.3. Фосфор и его соединения

Фосфор в природе в свободном виде не встречается, но по своей важности ничуть не уступает азоту. На его долю приходится 0,08 % массы земной коры. Основные минералы фосфора: *фосфорит*  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и *аппатит*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . Фосфор – образует три аллотропических модификации: белый, красный, черный. Белый фосфор ( $\text{P}_{\text{бел.}}$ ) имеет молекулярную решетку.



При объединении 4-х атомов фосфора в молекулу угол между р-орбиталями уменьшается от  $90^\circ$  до  $60^\circ$ . Поэтому молекулы  $\text{P}_4$  можно сравнить со сжатой пружиной. Возможно, этим и объясняется высокая реакционная способность белого фосфора. В кристаллической решетке молекулы белого фосфора связаны межмолекулярными силами (силы Ван-дер-Ваальса), а так как они очень слабы, то  $\text{P}_{\text{бел.}}$  Очень легко распадается на молекулы под влиянием температуры, растворителя и т.д. В воде  $\text{P}_{\text{бел.}}$  плохо растворим, но

хорошо растворяется в органических растворителях. Ядовит (0,15 г – смертельная доза).

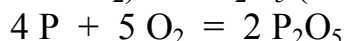


$\text{P}_{\text{кр.}}$  – темно-красное мелкокристаллическое малолетучее вещество.  $\text{P}_{\text{кр.}}$  – нерастворим в органических растворителях, почти не ядовит и менее опасен.

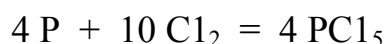
Самовоспламенение фосфора красного не происходит, однако зажечь его довольно легко, горение протекает очень бурно. С окислителями образует сильно взрывчатые смеси.  $\text{P}_{\text{кр.}}$  – высокополимерное вещество, угол между связями –  $90^{\circ}$ .

Наиболее устойчивой формой фосфора является черный фосфор –  $\text{P}_{\text{чер.}}$ . Получают его из белого фосфора нагреванием при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и очень высоком давлении.  $\text{P}_{\text{чер.}}$  – полимер, угол между связями равен  $99^{\circ}$ . По внешнему виду и свойствам напоминает графит, жирен на ощупь, легко разделяется на чешуйки. Полупроводник. При комнатной температуре ни в чем не растворяется. Химически малоактивен. Не ядовит.

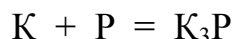
**Химические свойства фосфора.** Фосфор сгорает в атмосфере кислорода с образованием  $\text{P}_2\text{O}_3$  (недостаток  $\text{O}_2$ ) или  $\text{P}_2\text{O}_5$  (избыток  $\text{O}_2$ ):



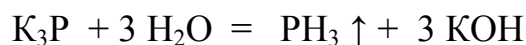
С водородом фосфор не взаимодействует. Фосфор легко реагирует с галогенами и серой, образуя два ряда соединений (в степени окисления +3 или +5):



По отношению к металлам фосфор проявляет окислительные свойства и образует фосфи́ды:



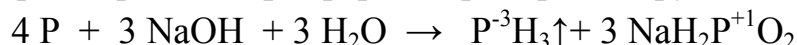
Фосфи́ды активных металлов солеподобные вещества, разлагающиеся водой:



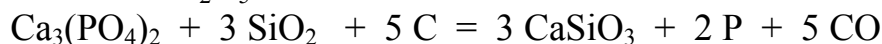
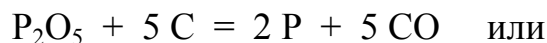
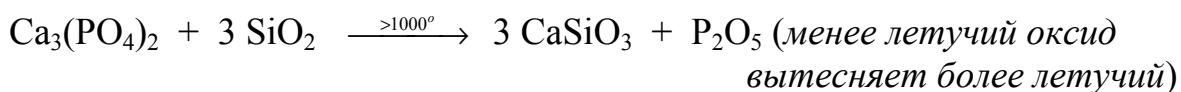
Концентрированной азотной и серной кислотами фосфор окисляется с образованием фосфорной кислоты:



В щелочах при нагревании фосфор диспропорционирует:

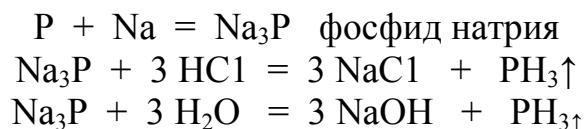


Получают фосфор восстановлением фосфоритов или апатитов:



**Соединения фосфора.** В соединениях фосфор проявляет степени окисления от  $-3$  до  $+5$ . Наиболее устойчивой для фосфора является степень окисления  $+5$ .

**Фосфин  $\text{PH}_3$**  – бесцветный газ с запахом гнилой рыбы, очень ядовит, плохо растворим в воде. Молекула  $\text{PH}_3$  имеет форму тригональной пирамиды, с углом равным  $93,5^\circ$ . Фосфин в отличие от аммиака нельзя получить непосредственным взаимодействием фосфора с водородом. Его получают либо из фосфидов активных металлов, либо при взаимодействии белого фосфора со щелочами:

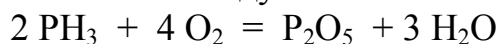


Основные свойства  $\text{PH}_3$  выражены слабее по сравнению с аммиаком. Фосфин плохо растворим в воде (его водные растворы имеют pH около 7). Практически не взаимодействуют с кислотами. Только с наиболее сильными кислотами образует соли фосфония, значительно менее прочные по сравнению с солями аммония:

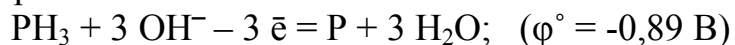


$\text{PH}_4\text{I}$  – малоустойчивое бесцветное кристаллическое вещество, легко разлагается водой.

Фосфин самовоспламеняется на воздухе:



$\text{PH}_3$  – сильный восстановитель в щелочной среде, окисляется до фосфора или солей фосфористой кислоты:

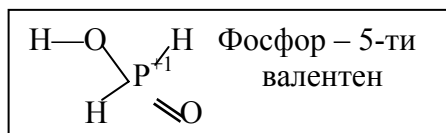


**Кислородные соединения фосфора.** Оксиды и кислородные кислоты фосфора – бесцветные кристаллические вещества. Оксиды проявляют склонность к димеризации и полимеризации. Оксиды фосфора проявляют кислотные свойства.

Таблица 9

Свойства кислородных соединений фосфора

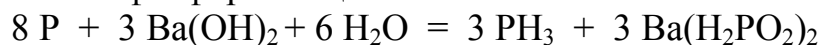
Окси-ды	Формулы кислот	Названия кислот	Основ-ность	Константы диссоциации кислоты ( $K_1$ )	Названия солей
	$\text{H}_3\text{PO}_2$	фосфорноватистая	1	$9 \cdot 10^{-2}$	гипофосфиты
	$\text{P}_2\text{O}_3$	фосфористая	2	$8 \cdot 10^{-3}$	фосфиты
	$(\text{P}_4\text{O}_6)$	фосфорноватая	4	$6,4 \cdot 10^{-3}$	гипофосфаты
	$\text{P}_2\text{O}_5$	фосфорная	3	$7,1 \cdot 10^{-3}$	фосфаты
	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$	дифосфорная	4	$3 \cdot 10^{-2}$	дифосфаты
	$\text{HPO}_3$	метафосфорная	1		метафосфаты



$\text{H}_3\text{PO}_2$  – фосфорноватистая кислота – слабая, одноосновная кислота, так как только

один атом водорода связан с атомом фосфора через кислород и способен замещаться на металл.

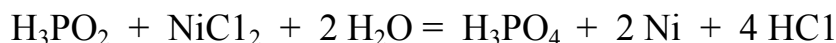
Соли фосфорноватистой кислоты – гипофосфиты могут быть получены кипячением белого фосфора со щелочами:



Свободную фосфорноватистую кислоту можно получить обменной реакцией:



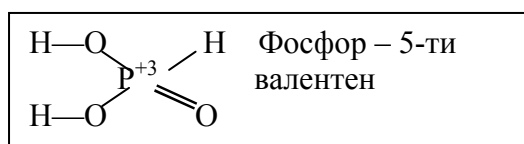
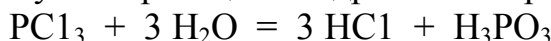
Так как степень окисления фосфора в  $\text{H}_3\text{PO}_2$  +1, то кислота и ее соли являются сильными восстановителями:



При окислении фосфора в условиях недостатка кислорода образуется оксид  $\text{P}_2\text{O}_3$  ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ), который является кислотным оксидом и при взаимодействии с водой образует фосфористую кислоту:



Но чаще  $\text{H}_3\text{PO}_3$  получают реакцией гидролиза хлорида фосфора(III):

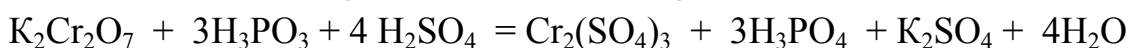
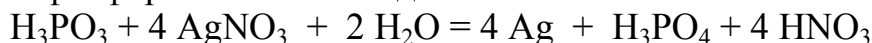


$\text{H}_3\text{PO}_3$  – *фосфористая кислота* – 2-ух основная кислота, кислота средней силы. Так же как и в фосфорноватистой кислоте степень окисления фосфора и его валентность не совпадают.

Фосфористая кислота может образовывать два ряда солей: средние соли –  $\text{K}_2\text{HPO}_3$  (*фосфиты*) и кислые соли –  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  (*гидрофосфиты*). Фосфиты в воде растворяются плохо (кроме фосфитов щелочных металлов). Соли в водных растворах гидролизуются:



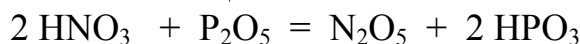
Соединения фосфора +3 являются довольно сильными восстановителями:



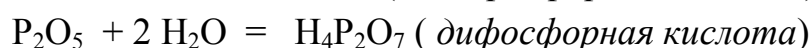
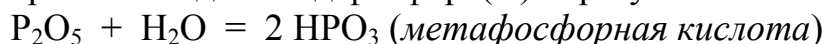
При высокой температуре фосфористая кислота диспропорционирует:



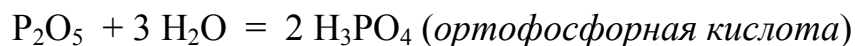
При окислении фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .  $\text{P}_2\text{O}_5$  белое снегообразное вещество, жадно поглощает воду, используется для осушки газов и жидкостей, а в отдельных случаях для отщепления от веществ химически связанной воды:



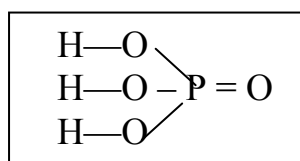
При растворении в воде оксид фосфора(V) образует смесь кислот:



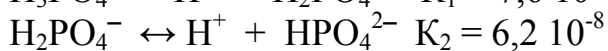
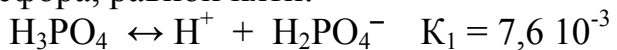




Все фосфорные кислоты – слабые кислоты. Фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – трехосновная кислота, не ядовита.

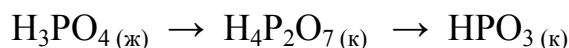


Для фосфорной кислоты степень окисления фосфора равна +5, она совпадает с валентностью фосфора, равной пяти.

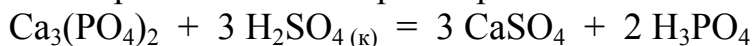


Раствор концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) – вязкая сиропообразная жидкость. Фосфорная кислота не проявляет окислительных свойств, так как степень окисления фосфора +5 для соединений фосфора является высшей и самой устойчивой степенью окисления.

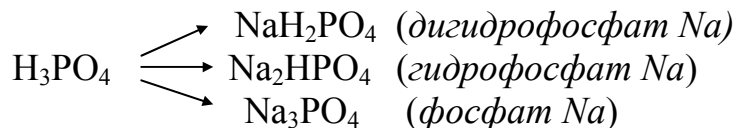
Дифосфорная и метафосфорная кислоты в водном растворе постепенно переходят в орто-форму. А при нагревании наоборот фосфорная кислота постепенно обезвоживается, с образованием дифосфорной и метафосфорной кислот:



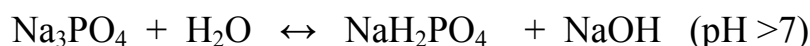
$\text{H}_3\text{PO}_4$  можно получить по обменной реакции фосфатных минералов с концентрированной серной кислотой при нагревании:



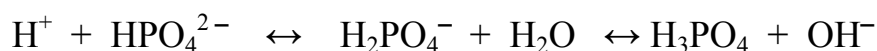
Ортофосфорная кислота образует три вида солей (средние и два ряда кислых солей):



Соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу:

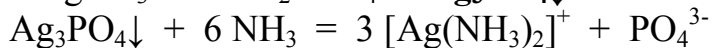
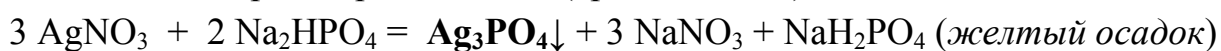


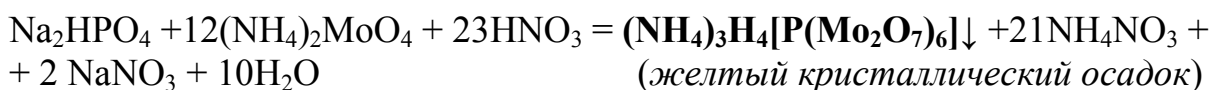
При гидролизе *фосфатов* и *гидрофосфатов* создается **щелочная** среда, при гидролизе *дигидрофосфатов* – **кислая** среда.



При гидролизе дигидрофосфатов процесс диссоциации иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  преобладает над процессом гидролиза ( $K_2 > K_1$ ).

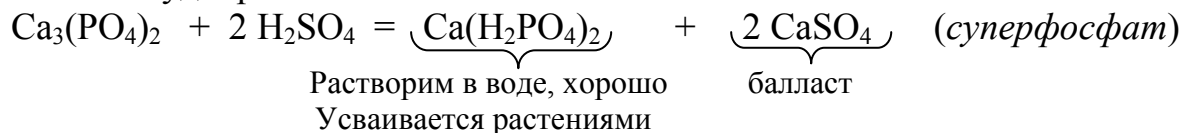
Различно замещенные фосфаты отличаются друг от друга растворимостью в воде: однозамещенные ( $\text{MeH}_2\text{PO}_4$ ) – растворимы в воде; вторичные ( $\text{Me}_2\text{HPO}_4$ ) – мало растворимы, а третичные фосфаты ( $\text{MePO}_4$ ) – большей частью нерастворимы в воде. Все три типа солей, образованные щелочными металлами, растворимы в воде (кроме  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ).





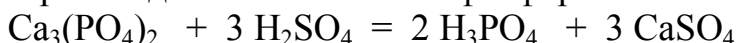
Эти реакции можно использовать как качественные реакции на ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Соли фосфорной кислоты находят широкое применение в сельском хозяйстве как удобрения:

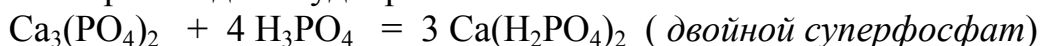


Производство двойного суперфосфата:

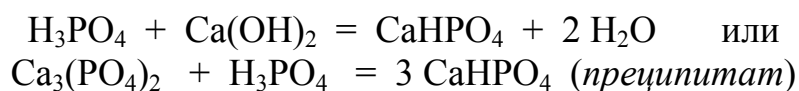
1. производство технической фосфорной кислоты



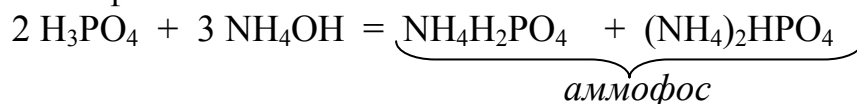
2. Производство удобрения



Нейтрализацией фосфорной кислоты гашеной известью получают преципитат:



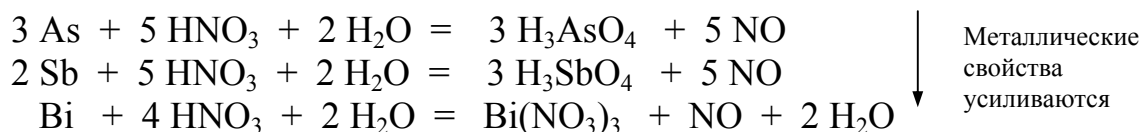
Получение аммофоса



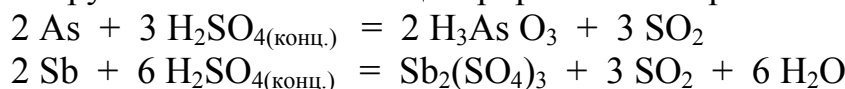
#### 5.4. Мышьяк и сурьма

В ряду **N – P – As – Sb – Bi** с увеличением размеров атомов уменьшается энергия ионизации, связь электронов наружного слоя с ядром ослабевает, все это приводит к ослаблению неметаллических и усилению металлических свойств в данном ряду.

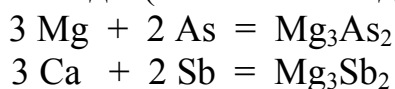
Усиление металлических признаков у простых веществ данного ряда видно на примере их взаимодействия с азотной кислотой:



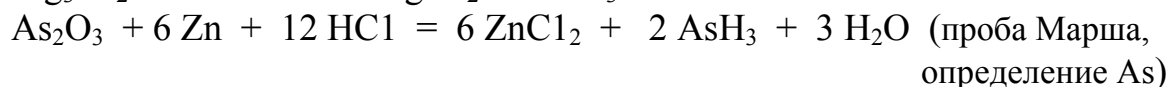
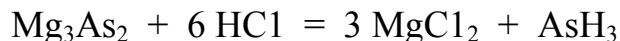
Мышьяк и сурьма обладают металлическим блеском, но в отличие от типичных металлов обладают большой хрупкостью. Они являются слабыми восстановителями, так характеризуются положительным электродным потенциалом. Поэтому вода и разбавленные кислоты на них не действуют, реагируют с азотной и концентрированной серной кислотой:



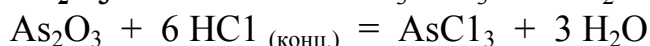
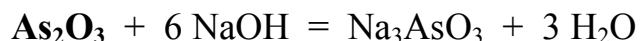
Со щелочными и щелочноземельными металлами As и Sb взаимодействуют, образуя арсениды и стибиды (или антимониды):



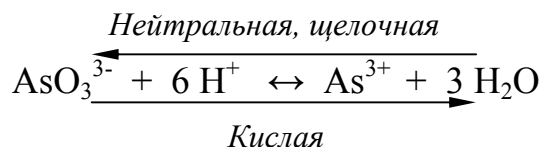
С водородом непосредственно не соединяются. Но при взаимодействии арсенидов и стибидов с кислотами образуются неустойчивые соединения  $\text{AsH}_3$  (арсин) и  $\text{SbH}_3$  (стибин), которые являются сильными восстановителями:



Для мышьяка наиболее устойчива степень окисления +5, для сурьмы – +3. Соединения мышьяка(III) проявляют амфотерные свойства, с преобладанием кислотных свойств над основными свойствами:



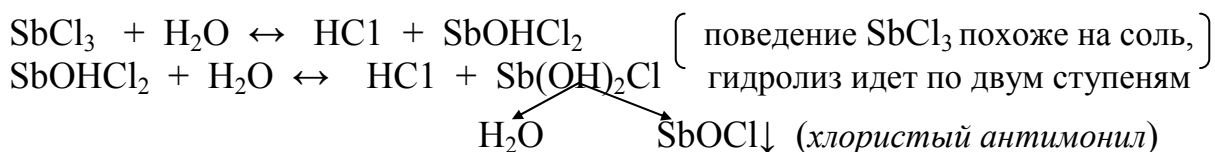
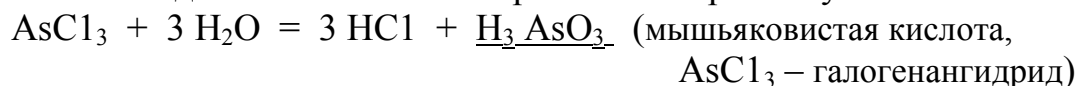
$\text{As}_2\text{O}_3$  соответствуют кислоты:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (мышьяковистая) и  $\text{HAsO}_2$  (метамышьяковистая).  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – слабая трехосновная кислота, в свободном состоянии не известна. В растворе мышьяковистой кислоты существует равновесие:



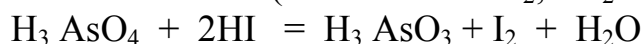
В окислительно-восстановительных реакциях соединения мышьяка в степени окисления +3 проявляют восстановительные свойства:



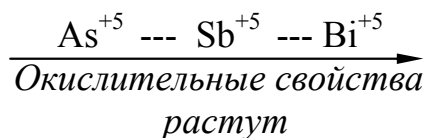
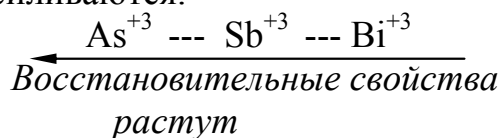
Хлориды мышьяка и сурьмы подвергаются сильному гидролизу. Гидролиз галогенидов этих элементов протекает по разному:



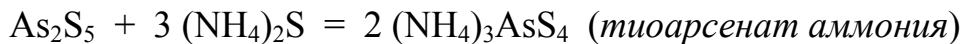
$\text{H}_3\text{AsO}_4$  - мышьяковая кислота – белое кристаллическое вещество, гигроскопична, хорошо растворяется в воде, слабая кислота ( $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ). Соли – арсенаты. В отличие от фосфорной кислоты мышьяковая кислота проявляет окислительные свойства (окисляет  $\text{I}^-$  в  $\text{I}_2$ ;  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ):



В ряду соединений элементов со степенью окисления +3 данной подгруппы (от мышьяка к висмуту) восстановительные свойства уменьшаются, а для соединений со степенью окисления +5 окислительные свойства усиливаются.



Сульфиды этих элементов в воде нерастворимы. Их образование, а также растворение сульфидов мышьяка и сурьмы в сульфидах натрия или аммония с образованием тиосолей используется в аналитической химии для отделения мышьяка и сурьмы от сульфидов других элементов.



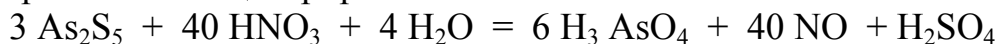
Соли тиокислот устойчивы, сами кислоты неустойчивы и в водных растворах разлагаются:



поэтому при подкислении растворов солей тиокислот выделяется в осадок соответствующий сульфид



Сульфиды нерастворимы в концентрированной серной кислоте, но растворяются в концентрированной азотной кислоте



### ***Применение элементов VA-группы и их соединений.***

1. Основная часть азота идет на получение аммиака, азотной кислоты, азотных удобрений и органических азотсодержащих соединений (красителей и лекарственных средств).

2. Азот используют для создания инертной атмосферы и в криохимии.

3. Нитраты щелочных металлов, оксиды азота, азотная кислота - окислители в жидком и твердом ракетных топливах, зажигательных смесях.

4. Нитрит натрия применяют при консервировании мясных изделий, NO – в медицине (анестезирующее средство).

5. Главные потребители фосфора – спичечное производство, металлургия и химическая промышленность. В металлургии фосфор используют в качестве раскислителя сплавов цветных металлов, а также как добавку к некоторым сплавам, в результате чего они приобретают способность расширяться при затвердевании.

6. Фосфорную кислоту и ее соли используют для обработки поверхности металлов в борьбе с коррозией, при электрохимической полировке и резке металлов.

7. В химической промышленности фосфор используют для получения галогенидов фосфора и производства удобрений.

8. Фосфаты натрия применяют для устранения жесткости воды и в качестве добавок к моющим средствам.

9. Фосфорную кислоту используют в пищевой промышленности.

10. Мышьяк используют как добавку к некоторым сплавам цветных металлов. Добавление 0,45% As к меди увеличивает ее разрывную прочность, придает ей твердость и повышает коррозионную устойчивость, а 1% As в свинце повышает его твердость. Добавляют мышьяк в типографские сплавы, латуни, бронзы.

11. Небольшие добавки  $\text{As}_2\text{O}_3$  осветляют стекло, поэтому его вводят в состав специальных стекол (для термометров, полухрусталя).

**Биологическая роль и физиологическое действие неметаллов пятой группы. Азот.** Азот входит в состав всех живых организмов, так как является непременной составной частью всех белковых тел. Азот и фосфор входят в шестерку главных (макробиогенных) элементов жизни (O, C, H, N, Ca, P), содержание которых в организме живых существ превышает один процент. Эти элементы считаются основным строительным материалом, из которого сложены молекулы белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот. В теле взрослого человека примерно 2,1 кг азота и 0,7 кг фосфора. Животные и растения не способны усваивать свободный азот. Свободный азот способны усваивать некоторые бактерии, отмирая, они обогащают почву соединениями азота, которые усваиваются растениями и превращаются в растительные белки. Растительные белки, усваиваемые животными, превращаются в животные белки. Растения могут использовать в качестве источника азота растворимые нитраты.

Растворимость азота в воде почти такая же, как и у кислорода. Присутствие избытка азота в крови может быть причиной кессонной болезни. При быстром подъеме водолазов происходит резкое падение давления. Падает растворимость азота в крови и пузырьки азота, выходящие из крови закупоривают мелкие сосуды, что может приводить к параличу и смерти.

Большинство соединений азота обладает токсичностью, оказывают поражающее действие на кожу, верхние дыхательные пути и глаза.  $N_2O$  в смеси с кислородом – слабый наркотик, применяется в качестве анестезирующего средства.  $NO_2$ , пары  $HNO_3$  и  $NOCl$  раздражают легкие, вызывая их отек.  $NO$ ,  $NH_2OH$  и  $HN_3$  – разрушают красные кровяные тельца. Нитриты сильно расширяют сосуды, снижают кровяное давление. Азиды щелочных металлов ( $KN_3$ ) действуют на человека почти так же, как и цианиды ( $KCN$ ).

**Фосфор** – один из главных строительных материалов для костей и зубов, входит в состав ферментов, участвующих в деятельности внутренних органов и мозга. Фосфорные соединения входят в состав ряда белков и жиров, принимают участие во всех видах обмена веществ, поддерживают кислотно-основное равновесие, участвуют в процессе всасывания пищи в кишечнике. В организме человека содержится 600-900 г фосфора, причем основная его часть содержится в костях. Фосфору принадлежит ведущая роль в деятельности центральной нервной системы. Органические соединения фосфора играют важную роль в энергетическом обеспечении процессов жизнедеятельности. Макроэнергетические соединения фосфора – АТФ и креатинфосфат – аккумулируют энергию, которая затем может быть использована для механической (мышечное сокращение), электрической (проведение нервного импульса), химической (биосинтез различных соединений) и электрохимической (активный транспорт веществ через мембраны) работы. Фосфатная буферная система является из основных буферных систем крови. Сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии без предварительного фосфорилирования. Соединения фосфора являются самыми распространенными в организме компонентами. Потребность в фосфоре составляет 400-1000 мг/сутки. Потребность живых организмов в фосфоре удовлетворяется за счет пищи как растительного, так и животного происхождения. Фосфор содержится во всех частях зеленых растений, но больше всего его в семенах и плодах. Растения получают фосфор из соединений, содержащихся в почве, поэтому так важны фосфорные удобрения, вносимые в почву.

Фосфаты металлов относятся к наиболее безопасным для человека соединениям. Они добавляются в тонирующие и лекарственные препараты, зубные пасты.

Белый фосфор – сильнодействующий яд, смертельная доза для человека 50 – 100 мг. В меньших дозах он вызывает некроз костных тканей, разрушение челюстей и выпадение зубов.  $\text{PH}_3$  – ядовитый газ, действует преимущественно на нервную систему и систему, регулирующую обмен веществ. При концентрациях более  $0,1 \text{ мг/м}^3$  вызывает рвоту, обморок и смерть. Хроническое отравление этим веществом приводит к расстройству зрения и язве желудка. Оксиды фосфора (особенно  $\text{P}_4\text{O}_5$ ) и  $\text{PCl}_3$  вызывают ожоги кожи и поражения слизистых оболочек. Фосфорорганические соединения, содержащие связь С–Р, являются сильными нервно-паралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ. Фосфор входит в состав таких нервно-паралитических газов как: зарин, табун, зоман и др.

**Мышьяк.** Мышьяк относится к микроэлементам. Он концентрируется в печени, почках, легких костях, волосах и ногтях. Но больше всего мышьяка содержится в мозговой ткани и мышцах. Накапливаясь в волосах и ногтях, он не выводится из организма в течение нескольких лет, что используется в судебной медицине. В больших дозах соединения мышьяка очень ядовиты. Но с древних времен и до настоящего времени мышьяк широко применяется в медицине. Он оказывает укрепляющее действие, применяется против анемии, повышает аппетит. В народной медицине применяется для лечения рака кожи. Высокие дозы вызывают рак гортани, глаз или лейкоз. Мышьяк может быть противоядием при отравлении большими дозами селена.

Самое ядовитое из всех соединений мышьяка – арсин ( $\text{AsH}_3$ ). Обладает чесночным запахом. Обычный противогаз не защищает от арсина, так как почти не поглощается активированным углем. Предельно допустимая концентрация в воздухе  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , при  $5 \text{ мг/м}^3$  человек погибает мгновенно. Большая группа отравляющих веществ является продуктом замещения в арсине атомов водорода на органические радикалы.

### ***5.5. Лабораторная работа «Азот и его соединения»***

**Цель работы:** *Познакомиться со свойствами неметаллов V группы главной подгруппы и свойствами их соединений.*

#### **Опыт 1.** *Получение азота*

В пробирку налейте по 2 мл насыщенных растворов хлорида аммония и нитрита натрия. Укрепите пробирку вертикально в штативе и закройте пробкой с газоотводной трубкой. Вторую пробирку заполните водой, закрыв отверстие пальцем, переверните ее и поместите в кристаллизатор с водой так, чтобы вода не вылилась из пробирки. Заметно ли выделение газа в первой пробирке на холоду? Пробирку со смесью солей осторожно подогрейте до начала реакции, затем нагревание прекратите. После того как выделяющийся азот вытеснит воздух из пробирки, подведите конец газоотводной трубки под пробирку с водой и соберите в ней газ, образующийся в первой пробирке. Как убедиться, что этот газ – азот? Напишите уравнения

происходящих реакций. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится реакция разложения нитрита аммония?

**Опыт 2.** *Получение аммиака*

К 4-5 каплям раствора хлорида или сульфата аммония прилейте равный объем разбавленного раствора гидроксида натрия. Раствор слегка подогрейте. К отверстию пробирки поднесите влажную лакмусовую (универсальную) бумажку или полоску фильтровальной бумаги, смоченную фенолфталеином. Бумагой не касайтесь стенок пробирки. Как изменяется цвет бумаги и почему? (Качественная реакция на ион аммония).

**Опыт 3.** *Кисотно-основные свойства аммиака и ионов аммония*

А) Налейте в пробирку 8-10 капель разбавленного раствора аммиака и 1 каплю фенолфталеина. Что наблюдается? Объясните природу основных свойств аммиака. Нагрейте раствор. Изменяется ли окраска раствора? В каком направлении смещается равновесие в системе аммиак – вода при изменении температуры?

Б) Налейте в стакан немного концентрированного раствора соляной кислоты. Осторожно смочите кислотой стенки стакана, затем кислоту вылейте обратно в склянку. В небольшой тигель налейте несколько капель концентрированного раствора аммиака и накройте его перевернутым вверх дном стаканом, стенки которого смочены соляной кислотой. Опишите наблюдаемые явления и объясните их. Составьте уравнение реакции.

**Опыт 4.** *Реакции присоединения аммиака (комплексобразования)*

А) К 2-3 каплям раствора хлорида натрия добавьте 1 каплю раствора нитрата серебра. К образовавшемуся осадку прибавьте по каплям раствор аммиака. Что при этом происходит? Напишите уравнения реакций.

Б) В одну пробирку налейте 3-5 капель раствора соли меди(II), во вторую – соли никеля(II). В обе пробирки добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения выпавших в начале осадков, основных солей. Составьте уравнения реакций.

**Опыт 5.** *Восстановительные свойства аммиака*

А) Внесите в пробирку 2-3 капли раствора перманганата калия и 3-5 капель концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь слегка подогрейте. Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат калия восстанавливается до диоксида марганца.

Б) К 3-5 каплям бромной (или хлорной) воды прилейте по каплям раствор аммиака. Что происходит с окраской бромной воды? Какой газ при этом выделяется? Почему происходит образование белого дыма при избытке аммиака и что это такое?

**Опыт 6.** *Отношение солей аммония к нагреванию*

А) Поместите в сухую пробирку немного кристаллического хлорида аммония и нагрейте пробирку. Обратите внимание на образование белого налета на холодных стенках верхней части пробирки. Составьте уравнение реакции.

Б) Поместите в сухую пробирку немного кристаллического карбоната аммония и нагрейте пробирку. Предварительно убедитесь в том, что эта соль заметно пахнет аммиаком и без нагревания. Пахнет ли аммиаком хлорид или сульфат аммония? Напишите уравнение реакции. Какова сравнительная устойчивость карбоната и хлорида аммония? Чем это обусловлено?

В) Возьмите на кончике шпателя немного сульфата аммония, предварительно растертого в ступке, и высыпьте соль в сухую пробирку. Пробирку нагрейте. Обратите внимание на запах, появившийся во время нагревания. Поднесите к отверстию пробирки влажную лакмусовую бумажку. Что происходит? Оставшееся вещество в пробирке растворите в воде и определите характер среды в растворе. Напишите уравнения реакций разложения сульфата аммония и диссоциации в растворе вещества, образовавшегося в результате разложения соли.

Г) В сухую пробирку насыпьте немного дихромата аммония. Закрепите пробирку в штативе вертикально, и немного подогрейте. Как только начнется разложение соли, нагревание прекратите. Что наблюдается? Имеют ли запах продукты реакции разложения соли? Составьте уравнение реакции. В чем отличие поведения этой соли от солей в опытах, сделанных до этого. Какие соли аммония разлагаются подобно дихромату аммония?

#### **Опыт 7.** *Гидролиз солей аммония*

С помощью рН-индикаторной бумаги определите характер среды в растворе хлорида или сульфата аммония. Напишите уравнение реакции гидролиза соли. Есть ли разница в гидролизе этих солей.

#### **Опыт 8.** *Свойства азотистой кислоты*

В пробирку налейте 3-4 капли раствора нитрита натрия и 3-5 капель разбавленной серной кислоты. Пробирку охладите. Обратите внимание на цвет раствора, который особенно хорошо заметен на белом фоне, и на выделение газа. Учтите, что выделение  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  идет через образование промежуточного соединения оксида азота(III).  $\text{N}_2\text{O}_3$  – крайне неустойчивое соединение, представляющее содой при низких температурах синеголубую жидкость. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции. Эта реакция используется в качественном анализе. С помощью этой реакции можно отличить ион  $\text{NO}_2^-$  от иона  $\text{NO}_3^-$ .

#### **Опыт 9.** *Восстановительные свойства солей азотистой кислоты*

А) В две пробирки внесите по 3-4 капли раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте 2-3 капли разбавленной серной кислоты. К содержимому обеих пробирок добавьте несколько кристаллов (или 2-3 капли раствора) нитрита натрия. Как изменилась окраска в пробирках? Напишите уравнения реакций. Способность ионов  $\text{NO}_2^-$  обесцвечивать перманганат-ион в кислой среде позволяет применять эту реакцию для качественного обнаружения нитрит-ионов и различия между ионами  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Б) В пробирку внесите 3-4 капли раствора дихромата калия и 2-3 капли разбавленной серной кислоты. К содержимому пробирки добавьте несколько кристаллов (или 2-3 капли раствора) нитрита натрия. Раствор



можно слегка подогреть. Как изменилась окраска раствора? Составьте уравнение реакции.

**Опыт 10.** *Окислительные свойства солей азотистой кислоты*

А) Налейте в пробирку 3-4 капли раствора иодида калия (или бромида натрия) и 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Добавьте в пробирку несколько кристаллов (или 3-4 капли раствора) нитрита натрия и 1-2 капли органического растворителя. Смесь хорошо взболтайте. Что происходит? Образование йода подтвердите с помощью крахмала. Эта реакция характерна для иона  $\text{NO}_2^-$ , она дает возможность обнаружить даже незначительные количества нитрит-иона и поэтому используется в качественном анализе. Проверьте, выделяется ли йод при сливании растворов иодида калия и нитрита натрия без добавления серной кислоты. Составьте уравнения реакций.

Б) К 2-3 каплям бромной воды прилейте несколько капель раствора нитрита натрия. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций.

**Опыт 11.** *Гидролиз солей азотистой и азотной кислот*

В одну пробирку налейте несколько капель раствора нитрита натрия, а в другую – нитрата натрия. При помощи универсального индикатора или фенолфталеина определите характер среды в растворах этих солей. Напишите уравнения реакций гидролиза солей.

**Опыт 12.** *Получение диоксида азота*

Тяга! В пробирку с газоотводной трубкой поместите немного мелких стружек меди и прибавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Закройте пробирку пробкой и пропустите выделяющийся газ в пробирку, наполненную до половины холодной водой. Так как реакция идет очень быстро, то все необходимое нужно приготовить заранее.

**Опыт 13.** *Взаимодействие диоксида с водой*

а) К нескольким каплям полученного раствора диоксида азота прилейте 1 каплю метилоранжа или проверьте характер среды в растворе с помощью универсального индикатора или лакмусовой бумаги. Напишите уравнение реакции взаимодействия  $\text{NO}_2$  с водой.

б) Для того, чтобы доказать, что в полученном растворе содержится азотистая кислота, к нескольким каплям этого раствора прилейте по каплям сильно разбавленный раствор перманганата калия. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

в) Примерно 10 капель раствора диоксида азота прокипятите. Убедитесь при помощи лакмусовой бумаги в том, что кислотные свойства раствора в результате кипячения не исчезли. Затем к этому раствору прилейте несколько капель раствора перманганата калия. Обесцвечивается ли раствор перманганата калия? Что указывает на исчезновение восстановительных свойств раствора? Что происходит при нагревании с азотистой кислотой? Напишите уравнения реакций.

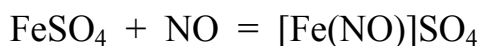
**Опыт 14.** *Получение оксида азота(II)*

В пробирку с газоотводной трубкой поместите немного мелких стружек меди и прибавьте несколько капель разбавленной азотной кислоты ( $\rho = 1,2$

г/мл). Закройте пробирку пробкой и слегка ее нагрейте. Обратите внимание на цвет выделяющегося газа. Часть газа соберите в пробирку над водой, а другую часть пропустите в пробирку с 5-6 каплями раствора сульфата железа(II).

а) Пробирку, заполненную оксидом азота(II), закройте пальцем и выньте из кристаллизатора с водой, переверните отверстием вверх. Откройте пробирку и на фоне белой бумаге посмотрите, меняется ли цвет газа.

б) Как изменяется окраска раствора сульфата железа(II) при поглощении им оксида азота?



Что происходит с окраской раствора при нагревании? Напишите реакцию образования и разложения комплексного соединения. Отметьте различие в продуктах реакции при действии концентрированной и разбавленной азотной кислоты на медь. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 15.** *Свойства азотной кислоты. Взаимодействие с металлами*

А) Поместите в пробирку немного цинковой пыли или стружек магния и прибавьте несколько капель очень разбавленной азотной кислоты. Взболтайте смесь. По запаху определите, какой газ выделяется. Составьте уравнение реакции.

Б) Поместите в пробирку маленький кусочек олова и прилейте 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Содержимое пробирки прокипятите. Что представляет собой образовавшийся осадок? Каков его цвет? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 16.** *Взаимодействие азотной кислоты с неметаллами*

В фарфоровую чашку налейте немного концентрированной азотной кислоты. Положите в кислоту небольшой кусочек серы. Поставив чашку на асбестовую сетку, осторожно ее нагрейте. Что наблюдается? Охладите реакционную смесь. Несколько капель смеси поместите в пробирку и добавьте 2-3 капли раствора хлорида бария. Составьте уравнения реакций.

**Опыт 17.** *Окислительные свойства азотной кислоты*

К 3-4 каплям свежеприготовленного раствора сульфата железа(II), подкисленного каплей разбавленной серной кислоты, прибавьте 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Смесь нагрейте до начала кипения. Несколько капель полученного раствора разбавьте водой и добавьте одну каплю раствора роданида аммония (калия). Что происходит? Предварительно убедитесь в том, что исходный раствор сульфата железа(II), не дает или почти не дает окрашивания с роданидом аммония.

**Опыт 18.** *Получение «царской водки»*

Налейте в пробирку 3-5 капель концентрированной азотной кислоты и 9-15 капель (тройной объем) концентрированной соляной кислоты. Смесь слегка нагрейте. У отверстия пробирки подержите кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором иодида калия. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

**Опыт 19.** *Отношение нитратов различных металлов к нагреванию*

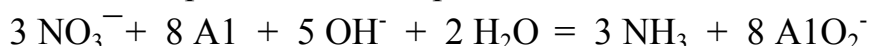
А) Поместите в сухую пробирку немного нитрата натрия (калия) и прокалите его. Остаток в пробирке охладите и растворите в воде. Докажите наличие в растворе нитрита натрия. Напишите уравнения реакций.

Б) Поместите в сухую пробирку немного (2-3 кристаллика) нитрата свинца, предварительно растертого в фарфоровой ступке, и прокалите его. Какого цвета выделяется газ? Какой цвет имеет прокаленный остаток? Напишите уравнение реакции.

### **Опыт 20.** Качественные реакции нитрат-иона

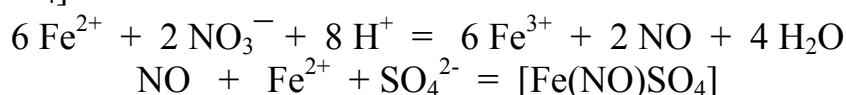
Нитрат-ион не образует малорастворимых и окрашенных в характерные цвета солей, которые могли бы быть использованы для открытия их присутствия в растворе. Для этой цели используются окислительные свойства нитрат-ионов.

А) Восстановление до аммиака. К 3-4 каплям раствора нитрата прибавьте 6-8 капель раствора гидроксида натрия и небольшой кусочек алюминия (или цинка). Пробирку можно прикрыть ватным тампоном для задержания брызг щелочи, уносимых выделяющимися газами. Поверх тампона поместите кусочек влажной индикаторной бумаги (или фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином) и оставьте ее на несколько минут. В данных условиях ион  $\text{NO}_3^-$  восстанавливается до  $\text{NH}_3$ , который и вызывает изменение окраски индикатора:



Обнаружению  $\text{NO}_3^-$  мешает ион  $\text{NH}_4^+$ , который должен быть предварительно удален из раствора кипячением со щелочью.

Б) Реакция «бурого кольца». В каплю исследуемого раствора нитрата, помещенного на часовое стекло, внесите кристаллик  $\text{FeSO}_4$  и каплю концентрированной серной кислоты. В присутствии  $\text{NO}_3^-$  вокруг кристалла появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения  $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$ :



Ионы  $\text{NO}_2^-$  также дают эти две реакции, но их можно различить при помощи реакций приведенных в опыте 8 и 9.

### **Контрольное задание**

Получите у преподавателя немного сухой соли, часть соли растворите в небольшом количестве воды. По известным характерным реакциям установите присутствие или отсутствие ионов:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Запишите уравнения реакций и наблюдаемые явления, на основании которых делаете вывод о наличии или отсутствии того или иного иона.

### ***Контрольные вопросы и задачи***

1. Какую максимальную степень окисления и валентность могут проявлять в соединениях азот и фосфор? Почему?
2. Чем можно объяснить химическую инертность азота? Сколько связей в молекуле азота, и каков их характер?

3. Разберите строение молекулы аммиака и иона аммония. Почему молекула  $\text{NH}_3$  склонна к реакциям присоединения? Действием, каких веществ на: а) азот, б) нитрат аммония, в) азотную кислоту, г) нитрид алюминия можно получить аммиак?
4. какую реакцию среды будут иметь растворы солей: хлорида аммония, нитрата натрия, карбоната аммония, нитрита калия, ацетата аммония?
5. Чем отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия соляной кислоты? От каких факторов зависит глубина восстановления азотной кислоты при взаимодействии ее с различными металлами? Приведите примеры.
6. Как влияет активность металлов на процесс термического разложения нитратов? Приведите примеры.
7. Можно ли действием азотной кислоты на соответствующие соли получить  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ?
8. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
 

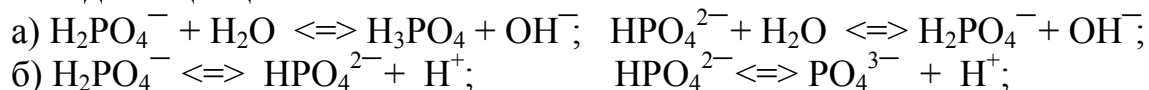
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$	$\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) =$
$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$	$\text{Co} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) =$
$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$	$\text{Zn} + \text{HNO}_3 (\text{оч. разб.}) =$
$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{KOH} =$	$\text{Mg} + \text{HNO}_3 (\text{оч. разб.}) =$
$\text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} =$	$\text{Sb} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$
$\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} =$	$\text{P} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$
$\text{Zn} + \text{NaNO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} =$	$\text{S} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$
$\text{NO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$	$\text{Ag} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$
$\text{PbS} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$	$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
$\text{Fe} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) =$	$\text{FeSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
$\text{Fe} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$	$\text{NaNO}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} =$

### **5.6. Лабораторная работа «Фосфор и его соединения»**

**Цель работы:** изучить свойства фосфора и его соединений

#### **Опыт 1.** Гидролиз солей фосфорной кислоты

Соли фосфорной кислоты растворимые в воде гидролизуются. Гидролиз протекает неодинаково у средних и кислых солей. При гидролизе кислых солей щелочных металлов одновременно с гидролизом анионов происходит их диссоциация:



Какой процесс (гидролиз или диссоциация) будет преобладать при растворении в воде  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ?

С помощью универсальной индикаторной бумаги проверьте характер среды в растворах солей:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Полученные окраски индикаторной бумаги сравните с цветной шкалой рН-индикаторной бумаги. Результаты опыта вместе с расчетными данными оформите в виде таблицы.

*Таблица 10*

**Результаты исследования гидролиза солей фосфорной кислоты**

Ион, определяющий гидролиз соли	Константа гидролиза $K_r$	Константа диссоциации $K_d$	Реакция среды, определяемая с помощью индикатора	Вывод
$\text{PO}_4^{3-}$	$K_r = K_w / K_3 =$			
$\text{HPO}_4^{2-}$	$K_r = K_w / K_2 =$	$K_3 =$		
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_r = K_w / K_1 =$	$K_2 =$		

Реакции образования малорастворимых фосфатов металлов широко используются в аналитической химии как качественные реакции на фосфат-ион.

**Опыт 2.** *Образование фосфата железа(III)*

К 3-4 каплям раствора хлорида или сульфата железа(III) прилейте 2-3 капли роданида калия (или аммония) и несколько капель раствора, содержащего фосфат-ион. Красная окраска раствора исчезает в результате перехода роданида железа(III) в малорастворимый фосфат, имеющий слабо желтый цвет:



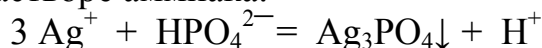
**Опыт 3.** *Образование гидрофосфата бария*

К 2-3 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  прибавьте несколько капель раствора хлорида бария. Образуется белый осадок  $\text{BaHPO}_4$ , растворимый в соляной и азотной кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте. Проверьте растворимость осадка в кислотах. Составьте уравнения реакций.

Если вести реакцию в присутствии щелочей или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  превращается в  $\text{PO}_4^{3-}$  и в осадок выпадает  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .

**Опыт 4.** *Образование фосфата серебра*

К 3-4 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  добавьте 1-2 капли раствора нитрата серебра. Образуется желтый осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , растворимый в разбавленной азотной кислоте и в растворе аммиака:



**Опыт 5.** *Образование фосфата магния - аммония*

Для того, чтобы предотвратить образование осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , эту реакцию начинают выполнять в кислой среде, постепенно понижая pH раствора. К 1-2 каплям раствора соли магния добавьте 2-3 капли раствора  $\text{HCl}$  и 1-2 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . После этого прибавляйте по каплям раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , перемешивая содержимое пробирки после каждой капли, до появления отчетливого запаха аммиака и потирая палочкой о стенку пробирки. Образуется белый мелкокристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



**Опыт 6.** *Образование фосформолибдата аммония*

К 1-2 каплям раствора фосфата прибавляют 8-10 капель молибденовой жидкости и раствор слегка нагревают. Образуется желтый кристаллический осадок фосформолибдата аммония:



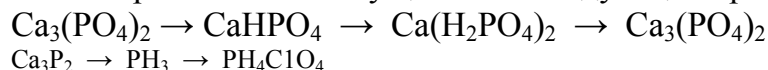
Молибденовая жидкость – раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в азотной кислоте.

### Контрольное задание

Получите у преподавателя немного сухой соли, часть соли растворите в небольшом количестве воды. По известным характерным реакциям установите, присутствуют или отсутствуют в растворе ионы:  $\text{PO}_4^{3-}$ . Нитратом или фосфатом является выданная вам соль? Запишите уравнения реакций и наблюдаемые явления, на основании которых делаете вывод о наличии или отсутствии того или иного иона.

### *Контрольные вопросы и задачи*

1. Какие аллотропические модификации фосфора существуют? Составьте уравнение взаимодействия белого фосфора с концентрированным раствором КОН.
2. Какие степени окисления наиболее характерны для фосфора? Приведите примеры соединений.
3. Какую степень окисления имеет фосфор в фосфине и солях фосфония? Сравните свойства фосфина и аммиака. Какие свойства проявляет фосфин в окислительно-восстановительных реакциях?
4. Какие кислоты могут образовываться при гидратации оксида фосфора(V)? Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить ортофосфорную кислоту исходя: а) из свободного фосфора, б) из фосфата кальция.
5. Напишите эмпирические и графические формулы кислот: ортофосфорной, дифосфорной, фосфористой и фосфорноватистой. Какова валентность фосфора и его степень окисления в этих кислотах?
6. Как можно получить фосфористую кислоту? Чем объясняется ее способность к диспропорционированию?
7. Определите характер среды в растворах солей: фосфата натрия, гидрофосфата натрия, дигидрофосфата натрия.
8. Каим образом можно осуществить следующие превращения:



## 6. Свойства неметаллов IV-A группы

### 6.1. Общая характеристика неметаллов четвертой группы

В главной подгруппе IV группы находятся углерод, кремний, германий, олово и свинец. К неметаллам относятся углерод и кремний. Их общая характеристика приведена в таблице 11.

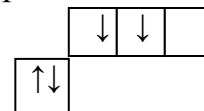
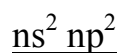
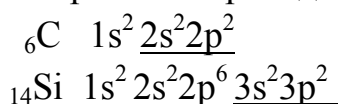


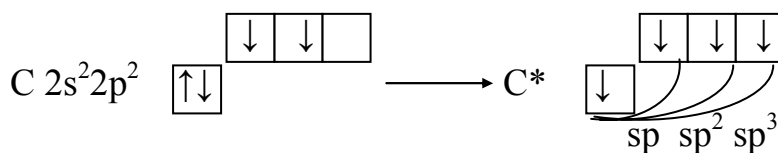
Таблица 11

### *Свойства элементов IV A – группы*

Элемент и его свойства		C	Si
Относительная атомная масса		12,011	28,085
Температура, °C	плавления	3850	1412
	кипения	4900	2480
Радиус, нм		0,077	0,134
Относительная электроотрицательность		2,55	1,90

Степень окисления	-4, +2, +4	-4, +4
-------------------	------------	--------

Электронная конфигурация валентного слоя углерода в основном состоянии  $2s^2 2p^2$ , в возбужденном состоянии –  $2s^1 2p^3$ . Поэтому в соединениях углерод может находиться в состоянии  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизации.



## 6.2. Свойства углерода и его соединений

Содержание углерода в земной коре составляет 0,14 %, что составляет  $310^{16}$  т. Большая часть его находится в виде карбонатов кальция и магния, нефти, каменного и бурого угля, природного газа. В атмосфере содержание углекислого газа составляет всего 0,03 %, но его общая масса равна 600 млн. т. В свободном состоянии углерод встречается в виде графита и алмаза. Древесный уголь и некоторые разновидности углерода, содержащего различные примеси, представляют собой микрокристаллические формы графита. Из двух природных модификаций – графита и алмаза графит является более устойчивым. В решетке алмаза все атомы углерода расположены на одинаковом расстоянии друг от друга (0,1545 нм). Каждый "С" соединен с соседним атомом углерода  $sp^3$ -гибридными орбиталями. В графите каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами углерода  $sp^2$ -гибридными облаками, а четвертый электрон идет на образование локализованной  $\pi$ -связи, которая стабилизирует  $sp^2$ -гибридное состояние.

К разновидностям графита относят также сажу и древесный уголь. Как показывает рентгеноструктурное исследование, эти вещества состоят мельчайших беспорядочно расположенных частиц графита. Высокодисперсный углерод обладает значительной адсорбционной способностью. Одним из широко используемых адсорбентов является активированный уголь. Его получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром, который удаляет смолистые вещества, заполняющие поры угля. Суммарная поверхность всех пор в 1 г активированного угля может достигать до  $1000 \text{ м}^2$ . Адсорбционная способность активного угля выше для газов, которые легко сжижаются ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ), по сравнению с трудно сжижающимися газами ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Таблица 12

### Адсорбция газов активным углем

Адсорбируемое вещество	Температура кипения газа, °С	Количество адсорбированного газа, $\text{см}^3/\text{г}$ адсорбента	Адсорбируемое вещество	Температура кипения газа, °С	Количество адсорбированного газа, $\text{см}^3/\text{г}$ адсорбента
$\text{SO}_2$	-10,1	380	$\text{CO}_2$	-78,5	47,6
$\text{Cl}_2$	-34,1	235	$\text{CH}_4$	-161,6	16,2
$\text{NH}_3$	-33,5	181	$\text{O}_2$	-183	8,2

H <sub>2</sub> S	-60,8	99	H <sub>2</sub>	-252,8	4,7
------------------	-------	----	----------------	--------	-----

Адсорбционную способность древесного угля широко используют на практике. Активный уголь в противогазах поглощает многие отравляющие вещества (хлор, фосген, иприт и др.). В нефтяной промышленности активированным углем улавливают пары бензина из природных нефтяных газов. В пищевой промышленности на сахарных заводах окрашенные сиропы обесцвечивают, обрабатывая их активированным углем, при этом уголь поглощает красящие пигменты; винный спирт, фильтруя через активный уголь, очищают от ядовитых примесей (сивушных масел).

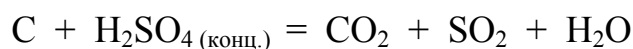
Высокой адсорбционной способностью обладают угли, получаемые при обугливание животных остатков. Костяной уголь содержит от 7 до 11 % углерода и около 80 % фосфата кальция. Костяной уголь используют для обесцвечивания окрашенных растворов, в медицине для поглощения некоторых ядовитых веществ, попавших в организм человека.

Помимо графита и алмаза были искусственно получены две аллотропные модификации – карбин и поликумулен. Они представляют собой линейные цепные полимеры. В карбине или  $\alpha$ -карбине каждый атом углерода находится в состоянии sp-гибридизации и состоит из ацетиленовых фрагментов: (... – C  $\equiv$  C – C  $\equiv$  C – ...).  $\alpha$ -Карбин черный мелкокристаллический порошок, полупроводник, электропроводность которого сильно возрастает под действием света.

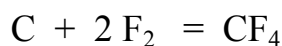
В поликумулене или  $\beta$ -карбине атом углерода тоже находится в состоянии sp-гибридизации, но образует с двумя соседними атомами углерода по две  $\sigma$  – связи и две  $\pi$ -связи (... = C = C = C = C = ...). При озонировании  $\alpha$ -карбин превращается в щавелевую кислоту,  $\beta$ -карбин – в угольную.

**Химические свойства углерода.** Углерод в соединениях, как правило, четырехвалентен. В возбужденном состоянии в атоме углерода во внешнем слое отсутствуют как электронные пары, так и свободные орбитали. Поэтому донорно-акцепторное взаимодействие для углерода невозможно. Углерод занимает промежуточное положение на шкале электроотрицательностей, благодаря чему образует связи с элементами, стоящими в периодической системе слева (металлы, водород), справа (кислород, азот галогены) и снизу (кремний, германий). Для углерода очень характерно образование цепей, это обусловлено тем, что прочность связей между атомами углерода сравнима с прочностью связей, образуемых углеродом с атомами других элементов.

В обычных условиях углерод весьма инертен и вступает в реакции только с очень энергичными окислителями:



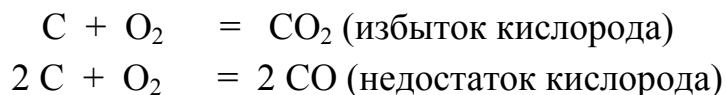
Из галогенов углерод непосредственно взаимодействует только с фтором:





Фторсодержащие соединения углерода  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  применяют в качестве фреонов. Фреоны должны иметь значительную теплоту испарения при низкой температуре кипения, не вызывать коррозию металлов, быть малотоксичными. Этим требованиям и отвечают  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

При нагревании химическая активность углерода повышается. Уголь, кокс легко горят на воздухе. Алмаз горит лишь в чистом кислороде и при температуре 700- 800 °С. На способности углерода окисляться основано его использование для восстановления многих металлов из их оксидов.



При высокой температуре ( $t = 800\text{-}1000$  °С) углерод соединяется с серой, образуя сероуглерод, который является хорошим растворителем для жиров, смол и веществ с молекулярной кристаллической решеткой:



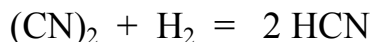
При еще более высоких температурах (электрическая дуга) углерод соединяется с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ – дициан ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ):



Дициан хорошо растворяется в воде и медленно гидролизует при этом:



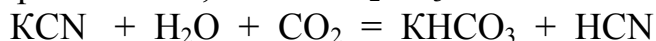
При взаимодействии дициана с водородом образуется цианистый водород, раствор которого в воде называется синильной кислотой:



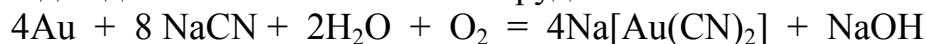
$\text{HCN}$  – синильная или циановодородная кислота, с характерным запахом, очень ядовита.  $\text{HCN}$  слабая кислота ( $K = 7 \cdot 10^{-10}$ ), соли гидролизуются:



На воздухе  $\text{KCN}$  разлагается, так как  $\text{H}_2\text{CO}_3$  сильнее синильной кислоты



Водные растворы цианидов калия и натрия в присутствии кислорода воздуха способны растворять золото и серебро. На этом основано применение цианидов для извлечения золота из руды:

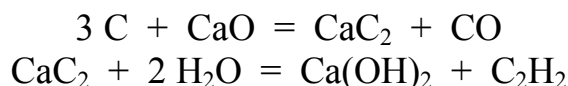


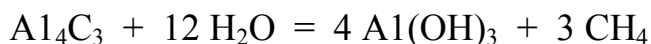
При сплавлении цианидов с серой образуются тиоцианаты (роданиды) – соли тиоциановой кислоты или роданистоводородной кислоты:



С металлами углерод реагирует при высоких температурах, образуя карбиды. Карбидами называются соединения углерода с другими элементами, обладающими меньшей электроотрицательностью. В зависимости от электроотрицательности элемента карбиды делятся на три группы:

а) *Солеподобные* – Это соединения углерода с активными металлами:  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . в этих соединениях связь промежуточная между ионной и ковалентной.





Ацетилениды d- элементов I и II групп ( $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{HgC}_2$ ) взрывают в сухом состоянии.

б) *Карбиды внедрения* – в них атомы углерода занимают пустоты в кристаллических решетках металлов, имеют, как правило, переменный состав  $\text{W}_2\text{C}$ . Эти соединения обладают большой твердостью и высокими температурами плавления, химической стойкостью. Благодаря чему и находят широкое применение в технике.

в) *Ковалентные карбиды* – образуются с элементами близкими по электроотрицательности (соседями по периодической системе), например, карбиды кремния и бора ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}_3$ ).

**Кислородсодержащие соединения углерода.** Оксид углерода(II) – бесцветный, ядовитый, малорастворимый в воде газ, не имеет запаха.  $\text{CO}$  – "угарный газ". Гемоглобин крови соединясь с  $\text{CO}$  утрачивает способность переносить кислород.

В молекуле  $\text{CO}$  кратность связи равна трем  $\text{C} \equiv \text{O}$ : Две связи углерод – кислород образуются по обменному механизму, а третья – по донорно-акцепторному механизму за счет свободной орбитали атома углерода и двух электронов атома кислорода.

$\text{CO}$  относится к несолеобразующим оксидам. При обычных условиях он не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами.

Оксид углерода(II) образуется при горении угля и углеродных соединений, при недостатке кислорода, а также при очень высоких температурах, когда  $\text{CO}_2$  неустойчив. Некоторое количество  $\text{CO}$  содержится в автомобильных выхлопных газах, что сильно загрязняет атмосферу больших городов.

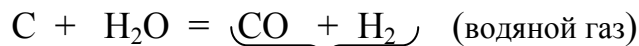
В промышленности оксид углерода(II) получают, пропуская воздух через слой раскаленного угля:



В данном случае получается смесь  $\text{CO}$  с азотом воздуха, называемая генераторным газом или воздушный газом:

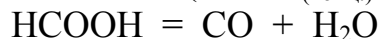


При пропускании через нагретый уголь водяного пара образуется смесь  $\text{CO}$  с  $\text{H}_2$ , называемая водяным газом:



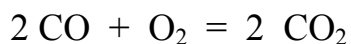
Теплотворная способность водяного газа выше, чем воздушного или генераторного газа. Так как водяной газ представляет собой смесь двух горючих газов ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ), в воздушном газе горит лишь один газ  $\text{CO}$ .

В лабораторных условиях  $\text{CO}$  получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими веществами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) или  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):



Но  $\text{CO}$  нельзя считать ангидридом муравьиной кислоты.

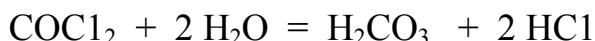
На воздухе оксид углерода(II) горит голубоватым пламенем, с выделением большого количества теплоты:



Характерным свойством CO является склонность к реакциям присоединения, что обуславливается валентной ненасыщенностью углерода в данном соединении. Оксид углерода(II) реагирует с хлором с образованием оксид-хлорида углерода (фосгена):



Фосген – бесцветный газ, очень ядовит. Медленно гидролизует с образованием угольной кислоты:



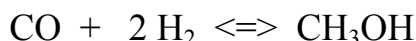
Поэтому фосген называют хлорангидридом угольной кислоты. Фосген можно нейтрализовать с помощью гашеной извести:



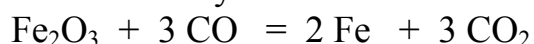
При нагревании CO реагирует с серой с образованием бесцветного газа оксида-сульфида углерода:



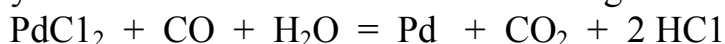
При нагревании и под давлением оксид углерода(II) с водородом образует метанол:



Оксид углерода(II) проявляет восстановительные свойства. Способность CO восстанавливать металлы из их оксидов широко используется в металлургии. Реакция, как правило, протекает при нагревании, так как в связи с большой прочностью связи в молекуле CO:



При обычных условиях CO восстанавливает Pd и Ag из их солей:

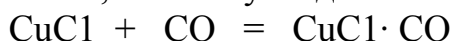


В молекуле CO имеется неподеленная пара электронов у атома углерода, поэтому за счет донорно-акцепторного взаимодействия оксид углерода(II) может образовывать комплексы, выступая в качестве лиганда. При повышенной температуре и под давлением CO может непосредственно соединиться с некоторыми металлами, образуя карбонилы:



Карбонилы сильно ядовиты, при высоких температурах разлагаются на металл и CO. Они широко используются как катализаторы при синтезе органических соединений.

За счет реакции комплексообразования концентрированный водный раствор, содержащий CuCl и HCl, используют для поглощения CO:



При отравлении угарным газом введение восстановленного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) резко ускоряет удаление CO из организма, очевидно, из-за способности CO выступать в качестве лиганда в комплексах железа.

**Оксид углерода(IV) –  $\text{CO}_2$**  – газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха. Относится к кислотным оксидам, хорошо растворим в воде. Диоксид углерода сравнительно легко сжижается. Жидкий  $\text{CO}_2$  быстро испаряется и поэтому быстро охлаждается. При температуре  $-56,2 \text{ }^\circ\text{C}$  он затвердевает.

Твердый оксид углерода(IV) образует "сухой лед", так как минуя жидкое состояние переходит в пар.

В молекуле  $\text{CO}_2$  атом углерода находится в состоянии  $sp$ -гибридизации и молекула имеет линейное строение  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ .

Диоксид углерода – постоянная составная часть воздуха. Он образуется в природе при окислении органических веществ, сжигании топлива и дыхании. Вдыхание воздуха, содержащего 10 %  $\text{CO}_2$  вызывает паралич органов дыхания.

В лаборатории  $\text{CO}_2$  получают действием на мрамор соляной кислоты:

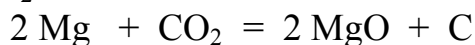


В молекуле  $\text{CO}_2$  углерод имеет высшую степень окисления, и поэтому диоксид углерода не горит и не поддерживает горения. Это свойство оксида углерода(IV) используется для тушения пожаров. В пенных огнетушителях  $\text{CO}_2$  образуется при взаимодействии серной кислоты с раствором гидрокарбоната натрия, в который добавляют пенообразователь:

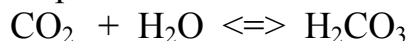


Образующийся  $\text{CO}_2$  может частично захватывать капли серной кислоты, это является недостатком пенных огнетушителей. Этот недостаток отсутствует у огнетушителей, наполненных жидким диоксидом углерода.

В атмосфере  $\text{CO}_2$  способен гореть магний. Зажженная на воздухе магниевая лента продолжает гореть в атмосфере углекислого газа, отнимая при этом кислород от  $\text{CO}_2$ :

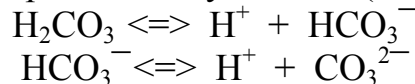


При растворении в воде оксида углерода(IV) образуется угольная кислота и при этом происходит реакция:



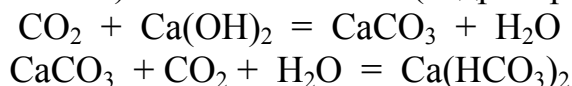
Равновесие этой реакции смещено влево, т. е. большая часть растворенного оксида углерода(IV) находится в виде  $\text{CO}_2$ , а не кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . При нагревании растворимость газа понижается и равновесие еще больше смещается влево,  $\text{CO}_2$  выделяется из раствора.

Угольная кислота – двухосновная, слабая кислота, существует только в растворе. Диссоциация ее протекает ступенчато ( $K_1 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ ):



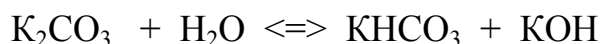
Буферная система  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$  служит главной буферной системой плазмы крови, поддерживает постоянное значение рН крови порядка 7,4.

Оксид углерода(IV), как кислотный оксид, легко реагирует со щелочами, образуя средние (карбонаты) или кислые соли (гидрокарбонаты):

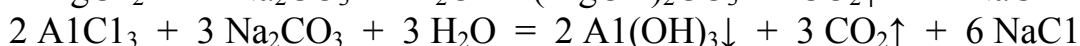
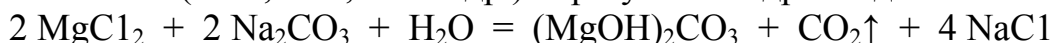


Большая часть солей угольной кислоты бесцветна. Карбонаты металлов большинства металлов мало растворяются в воде, хорошо растворимы – только соли щелочных металлов и аммония. Гидрокарбонаты металлов в воде хорошо растворяются. В воде карбонаты и гидрокарбонаты металлов

подвергаются гидролизу, и поэтому растворы солей имеют щелочную реакцию:



Карбонаты нерастворимые в воде получают по обменной реакции солей с содой или другими растворимыми карбонатами. При действии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на растворы карбонатов гидролизующихся солей ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) образуются основные карбонаты, а на растворы сильно гидролизующихся солей ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.) образуются гидроксиды металлов:



При нагревании карбонаты металлов разлагаются на оксид металла и  $\text{CO}_2$  (кроме карбонатов натрия и калия, они плавятся без разложения):



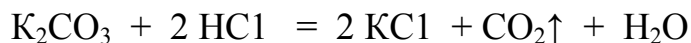
Гидрокарбонаты менее устойчивы, чем карбонаты тех же металлов. При слабом нагревании легко разлагаются, превращаясь в карбонаты:



Основные соли угольной кислоты в воде практически нерастворимы и при нагревании разлагаются:



Сильные кислоты вытесняют из карбонатов и гидрокарбонатов угольную кислоту:



Эту реакцию использую как качественную реакцию на ион  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ .  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  применяют в медицине для нейтрализации повышенной кислотности желудочного сока:



### 6.3. Свойства кремния и его соединений

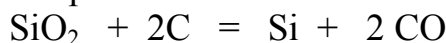
Содержание кремния в земной коре составляет 27,6 %. Кремний по распространенности второй элемент после кислорода. В свободном состоянии он не встречается, образует диоксид кремния (песок, кварц) и различные силикаты (гранит, слюда, полевошпат). Кремний является основой неживой природы. Земная кора состоит преимущественно из силикатных пород. В этих соединениях каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода. Решетки силикатов состоят кремнекислородных тетраэдров. Атомные решетки, состоящие из атомов кремния, связанных друг с другом через кислород, отличаются значительной прочностью. Это и обуславливает большое распространение кремнезема и различных силикатных пород в земной коре.

Для кремния характерны степени окисления +4, 0, -4, причем наиболее устойчива степень окисления +4. Для кремния, как и для углерода, характерна склонность к образованию четырех ковалентных связей с атомами других элементов ( $sp^3$ -гибридизация). Но, в отличие от углерода, за счет

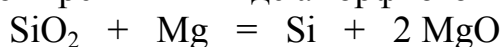
свободных d-орбиталей кремний может дополнительно образовывать две связи по донорно-акцепторному механизму ( $sp^3d^2$ -гибридизация).

Кремний существует в виде трех изотопов:  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Самый распространенным является изотоп кремния  $^{28}\text{Si}$ , на его долю приходится 90 %. Кремний существует в виде нескольких кристаллических модификаций. Основная форма – алмазоподобная модификация. Подобно алмазу, кристаллический кремний – тугоплавкое вещество ( $t_{\text{пл.}} = 1480\text{ }^\circ\text{C}$ ). Но в отличие от алмаза он имеет металлический блеск и полупроводниковые свойства.

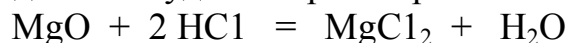
Кристаллический кремний получают из кремнезема  $\text{SiO}_2$  восстановлением коксом в дуговых электрических печах:



При восстановлении кремнезема магнием или другими сильными восстановителями получают кремний в виде аморфного порошка:



Образовавшийся оксид магния удаляют растворением в соляной кислоте:



Химически чистый кремний для полупроводниковой техники получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  водородом или термическим разложением  $\text{SiH}_4$ :

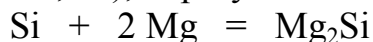


**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний – химически инертное вещество, а аморфный кремний характеризуется более высокой активностью. При повышенных температурах кремний взаимодействует со многими неметаллами:



Карборунд  $\text{SiC}$  – твердое, тугоплавкое вещество. Кристаллическая решетка аналогична решетке алмаза. Но так как связь Si–C слабее, чем C–C, то карборунд имеет меньшую твердость чем алмаз. Он является полупроводником.

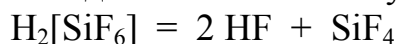
Кремний растворяется в некоторых расплавленных металлах (Zn, Al, Sn, Pb) не взаимодействуя с ними, но с некоторыми расплавленными металлами взаимодействует (Mg, Cu, Fe), образуя силициды металлов:



Кислоты на кремний при обычных условиях не действуют, за исключением плавиковой кислоты или смеси азотной и плавиковой кислот:



Фторокремниевая кислота  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  в водном растворе устойчива и является сильной кислотой, в свободном состоянии неустойчива и распадается:

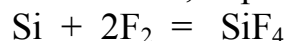


$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  в отличие от HF не действует на кварц и стекло. Ее соли – фторосиликаты многих металлов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы фторосиликаты натрия, калия и бария.

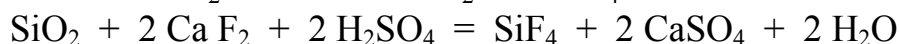
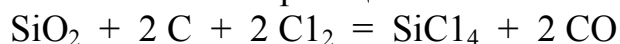
Кремний не растворяется в воде, но хорошо растворяется в водных растворах щелочей:



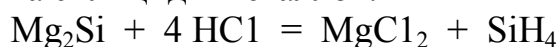
Кремний легко реагирует с галогенами, образуя галогениды  $\text{Si}\Gamma_4$ :



**Свойства соединений кремния.** Наибольшее практическое значение имеют  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . Эти галогениды кремния используют для получения химически чистого кремния и кремнийорганических производных. Получить галогениды кремния можно по реакциям:

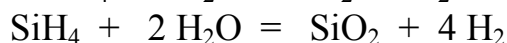
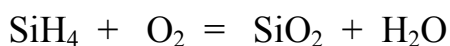


С водородом кремний не взаимодействует. Соединения кремния с водородом (кремневодороды или *силаны*) образуются при действии разбавленной соляной кислоты на силициды металлов:



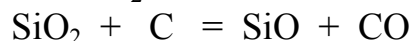
По составу и структурным формулам кремневодороды аналогичны углеводородам ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  и т.д.). Силаны мало устойчивы по сравнению с углеводородами, так как весьма реакционноспособны и являются сильными восстановителями. С увеличением числа атомов кремния в молекуле устойчивость силанов уменьшается. Они обладают характерным запахом и очень ядовиты.

Моносилан самовоспламеняется на воздухе. В отличие от метана силан реагирует с водой при комнатной температуре и легко взаимодействует с растворами щелочей:

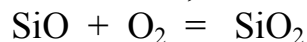


Большое значение имеют органические производные силанов – кремнийорганические соединения.

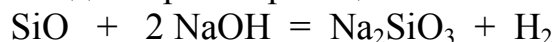
Известны два оксида кремния  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$ . *Оксид кремния(II)* в природе не встречается, получается при восстановлении кремнезема:



$\text{SiO}$  – желтовато-коричневое вещество, медленно окисляется на воздухе:

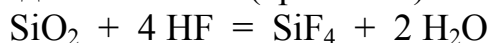


легко растворяется в водных растворах щелочей:



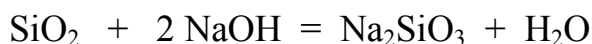
$\text{SiO}$  – "монокс" применяют для изготовления красок, в качестве изоляционного материала, а также для фильтрования воздуха (задерживает микробы).

*Оксид кремния(IV)* – кислотный оксид.  $\text{SiO}_2$  – бесцветное твердое вещество, нерастворимое в воде и кислотах (кроме  $\text{HF}$ ).

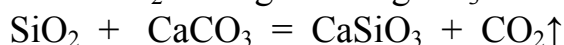


В природе кремнезем встречается в кристаллическом состоянии (различные разновидности кварца) и в аморфном состоянии (трепел или инфузорная земля – пористая мелкозернистая масса, образованная из остатков мелких организмов). Из мелких зерен кварца состоит обыкновенный песок. Желтоватый или красноватый цвет песка свидетельствует о наличии в нем соединений железа. Прозрачная бесцветная разновидность кварца называется горным хрусталем, а окрашенная в фиолетовый цвет – аметистом.

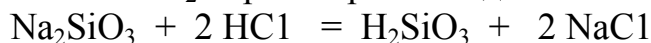
Мелко раздробленный  $\text{SiO}_2$  легко растворяется в кипящих водных растворах щелочей:



При сплавлении со щелочами, оксидами металлов или карбонатами  $\text{SiO}_2$  образует силикаты, соли кремневой кислоты:



**Кремневые кислоты и их соли.** Кремневую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  получают косвенным путем, так как  $\text{SiO}_2$  нерастворим в воде:

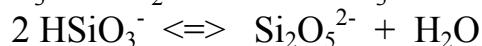
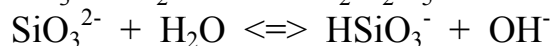
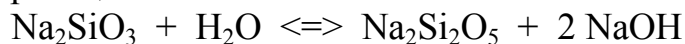


В зависимости от концентрации взятых растворов кремневая кислота выделяется из раствора в виде студенистого осадка или остается в растворе в коллоидном состоянии. Кремневая кислота  $x \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  содержит большое количество воды. Кислоты со значением  $x > 1$  называются поликремневыми, например,  $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  – двуметакремневая кислота. При  $x = y = 1$  образуется метакремневая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , при  $x = 1, y = 2$  образуется ортокремневая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  или  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Все кремневые кислоты – слабые кислоты. Например, первая константа диссоциации метакремневой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) равна  $K_{\text{д1}} = 1 \cdot 10^{-10}$ , она слабее угольной кислоты. Поэтому кремневые кислоты выпадают в осадок при действии  $\text{CO}_2$  на растворы силикатов:



Что является одной из причин разрушения силикатов в природе.

Соли кремневой кислоты подвергаются гидролизу и растворы солей имеют щелочную реакцию:

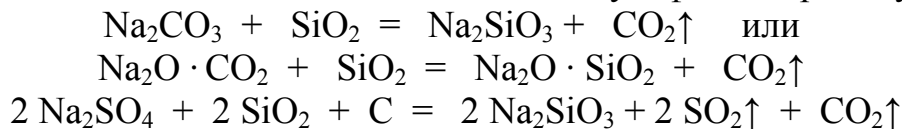


При нагревании кремневая кислота  $x \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  постепенно теряет воду, а при прокаливании превращается в оксид кремния(IV). Частично обезвоженная студнеобразная кремневая кислота – твердая, белая, очень пористая масса, обладающая большой адсорбционной способностью, носит название *силикагель*. Поверхность силикагеля состоит из полярных частиц, т.е. она гидрофильна и поэтому энергично адсорбирует воду и слабо адсорбирует неполярные жидкости (углеводороды, эфиры, масла и т. д.). Силикагель поглощает вещества из растворов с органическим растворителем. Поэтому он применяется в промышленности для улавливания некоторых



газов, водяных паров при очистке нефти, керосина, а также как катализатор.

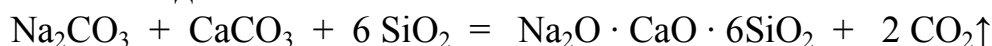
При сплавлении кремнезема со щелочами получают силикаты в виде стеклообразной массы хорошо растворимые в воде. Поэтому силикат натрия называют растворимым стеклом. В промышленности  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  получают сплавлением песка с содой или со смесью сульфата натрия и угля:



Нелетучий кислотный оксид  $\text{SiO}_2$  при сильном нагревании вытесняет из солей более летучие оксиды.

Водный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый еще и *жидким стеклом*, применяется для пропитки тканей и дерева, которым придает огнеупорность, для изготовления огнезащитных красок по дереву, как клеящий материал и т.д.

Обыкновенное стекло (оконное) получают путем сплавления кремнезема с известняком и содой:



В зависимости от химического состава стекла получают стекла с самыми разнообразными свойствами. При замене соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  получают *тугоплавкое стекло*, которое применяют для изготовления химической посуды. *Хрустальное стекло* содержит оксид свинца  $\text{PbO}$ , обладает высоким коэффициентом преломления света и применяется для изготовления художественной посуды. Стекло с большим содержанием бора, алюминия, мышьяка и калия называют *пирекс стеклом* и применяют для изготовления высококачественной химической посуды. *Кварцевое стекло* получают плавлением кварца  $\text{SiO}_2$  в электрических печах. Кварцевое стекло имеет незначительный коэффициент теплового расширения и поэтому выдерживает резкое изменение температур. Оно хорошо пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, в то время как обычное стекло пропускает около 1 % ультрафиолетовых лучей. На этом основано применение кварцевого стекла для изготовления ртутных ламп, используемых в медицине в качестве источников ультрафиолетового излучения. С помощью различных добавок стеклу придается определенный цвет. Так, например, добавление при плавлении  $\text{CoO}$  придает стеклу синюю окраску,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – красную,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – ярко-зеленую и т.д.

На основе обычного стекла получают различные технические материалы: стеклянную вату; пеностекло с низкой звукопроводимостью и хорошими теплоизоляционными свойствами; сверхпрочное стекло и высокопрочную стеклянную ткань, используемую для изготовления спецодежды. Материалы их кварцевого волокна выдерживают температуру выше  $1000^\circ\text{C}$  в окислительной атмосфере, сохраняя при этом прочность и эластичность. Если в кристаллической структуре силикатов некоторые ионы кремния замещены ионами алюминия, то образуются алюмосиликаты (слюда, ортоклаз, глина и др.). При нагревании алюмосиликаты обезвоживаются и обра-

зуют цеолиты, которые являются хорошими адсорбентами и ионнообменниками.

***Применение неметаллов четвертой группы и их соединений.***

1. Углерод – это важнейшие виды топлива (каменный уголь, нефть, природный газ), а продукты их переработки – находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства.

2. Углерод – важнейший конструкционный материал, это и электроды электрохимических производств, нагревательные элементы, реакторы, различные виды инструментов (резцы, сверла и т.д.).

3. Для получения разнообразных углеродистых материалов (теплоизоляция, защитной одежды, различные композиционные материалы).

4. Сажу (технический углерод) применяют в производстве резины, пластмасс, типографских красок, сухих электрических батарей.

5. СО – применяют как восстановитель в черной и цветной металлургии, сырье для органического синтеза. СО<sub>2</sub> – для транспортировки угля по трубопроводам, хладагент (сухой лед), сырье для производства соды и других веществ.

6. Кремний – важнейший полупроводниковый материал.

7. Для получения различных стекол и цеолитов. Цеолиты применяют в качестве селективных адсорбентов в процессах глубокой осушки и очистки газов и различных органических жидкостей. Цеолиты находят широкое применение и в водоочистке.

8. Природные глины служат исходным сырьем для производства керамических изделий и цемента.

9. Все большее значение приобретают кремнийорганические материалы. Из кремнийорганических соединений получают различные каучукоподобные полимеры, выдерживающие длительное нагревание до 250 °С и сохраняющие эластичность даже при –60 °С; высокопрочные клеи и огнеупорные лаки и краски; водоотталкивающие вещества, для пропитки тканей; пластмассы, пригодные для изготовления протезов, работающих внутри человеческого организма и т. д.

***Биологическая роль и физиологическое действие неметаллов четвертой группы.*** Углерод имеет очень большое значение из-за его исключительно важной роли в живой природе. Соединения углерода являются основой растительных и живых организмов, т.е. углерод является главным элементом жизни. Чем сложнее организм, тем, как правило, выше в нем содержание углерода (от 0,1 до 30 %). В организме человека на долю углерода приходится 21,15 %. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов и гормонов.

Соединения углерода и кремния с галогенами, азотом и серой относятся к токсичным веществам. Дициан, циановодородная кислота и ее соли принадлежат к сильнодействующим ядам. HCN попадая в организм, вызывает нарушение тканевого дыхания, блокируя тканевые ферменты. ПДК в воздухе 0,3 мг/м<sup>3</sup>. Смертельная доза цианидов около 0,1 г. Циановодород может накапливаться в воздухе при горении целлулоида, при неполном сгорании и сухой перегонке азотистых органических веществ, при действии на белки концентрированной азотной ки-

слоты. В табачном дыме от одной сигареты содержится около 0,2 мг HCN. Галогенопроизводные циана CNCl, CNBr, CNI принадлежат к категории слезоточивых отравляющих веществ. Фосген COCl<sub>2</sub> обладает удушающим действием, смертельная концентрация 0,1-0,3 мг/л. Сродство гемоглобина крови к CO гораздо выше, чем к кислороду воздуха, при повышенном содержании CO (> 0,06 %) наступает потеря сознания. ПДК CO в воздухе 0,02 г/м<sup>3</sup>. Вдыхание воздуха с повышенным содержанием CO<sub>2</sub> также может вызывать потерю сознания и смерть вследствие остановки дыхания. Сероуглерод CS<sub>2</sub> при высоких концентрациях действует наркотически, поражает нервную систему и другие системы организма. ПДК CS<sub>2</sub> в воздухе 1 мг/м<sup>3</sup>. Наиболее чувствительны к воздействию CS<sub>2</sub> лица молодого возраста и женщины. Высокой токсичностью обладают тетраметил- и тетраэтилсвинец, вызывают изменения в нервной системе, крови и сосудах.

Кремний второй по распространенности элемент после углерода. По содержанию в организме человека кремний относится к микроэлементам (10<sup>-3</sup> %). Больше всего кремния в печени, надпочечниках, волосах и хрусталике. Так как природный диоксид кремния плохо растворим в воде, то в организм человека он попадает в большей степени через легкие в виде пылеобразного SiO<sub>2</sub>, а не через пищеварительный тракт. Кремнезем SiO<sub>2</sub> входит в состав растительных (диатомовые водоросли, хвощ) и животных (кремневые губки, радиолярии) организмов, отвечая за образование твердых скелетных частей и тканей. Может оказывать вредное биологическое действие на человека: вызывает заболевание силикоз (поражение дыхательных органов мелкодисперсной пылью SiO<sub>2</sub>) и образование камней в почках, поджелудочной железе. С нарушением обмена кремния связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

### **6.3. Лабораторная работа «Свойства углерода и его соединений»**

**Цель работы.** *Познакомиться на практике с химическими свойствами углерода и его соединений.*

#### **Опыт 1.** *Получение аморфного углерода. Обугливание сахара*

В фарфоровый тигель насыпьте около 2 г измельченного сахара и нагрейте. Вначале сахар плавится, затем обугливается и масса сахара при этом сильно вспенивается из-за образования летучих продуктов, которые обычно загораются. В чашке получается уголь в виде объемной массы. Полученный уголь прокалите (~ 10 минут), охладите и сохраните для следующих опытов.

#### **Опыт 2.** *Сухая перегонка дерева*

Заполните пробирку опилками или сухими лучинками. Закройте пробирку пробкой с трубочкой и укрепите пробирку в штативе наклонно (отверстием вниз). Прогрейте сначала конец пробирки, затем, сильно нагревая, перемещайте пламя к отверстию пробирки. Когда из пробирки пойдет белый дым, подожгите его. Нагревайте пробирку до тех пор, пока не прекратится выделение газов. После того как пробирка остынет, вылейте из пробирки скопившуюся в ней жидкость в другую пробирку и проверьте с помощью индикаторной бумаги характер среды образовавшейся жидкости.

При сухой перегонке дерева образуется уксусная кислота. Высыпьте уголь из пробирки.

**Опыт 3.** *Взаимодействие угля с концентрированной серной кислотой*

Поместите в пробирку 3-4 капли концентрированной серной кислоты и маленький кусочек угля. Пробирку закрепите в штативе, и слегка ее нагрейте. Когда начнется выделение пузырьков, поднесите к отверстию пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором йода или перманганата калия. Отметьте наблюдаемые явления. По запаху определите один из выделяющихся газов. Напишите уравнения реакций, считая, что продуктом окисления угля является диоксид углерода.

**Опыт 4.** *Восстановление углем оксида меди(II)*

На часовом стекле или листе фильтровальной бумаги смешайте примерно равные массы оксида меди и угля (из опыта 1). Приготовленную смесь высыпьте в сухую пробирку. Пробирку закрепите в штативе горизонтально и нагревайте смесь примерно 10 минут. Пробирку охладите, и высыпьте содержимое пробирки на лист белой бумаги. Отметьте цвет образовавшегося вещества. Обратите внимание на налет на стенках пробирки. Напишите уравнение реакции и объясните наблюдаемые явления.

**Опыт 5.** *Восстановление углем оксида олова(IV)*

На часовом стекле или листе фильтровальной бумаги смешайте небольшое количество диоксида олова(IV) и угля (из опыта 1) в соотношении примерно 1 : 2. Приготовленную смесь высыпьте в сухую пробирку. Пробирку закрепите в штативе горизонтально и нагревайте смесь примерно 10 минут. Пробирку охладите, и высыпьте содержимое пробирки на лист белой бумаги. Отделите из смеси блестящие крупинки олова. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 6.** *Адсорбция газообразных веществ*

Тяга! В сухой пробирке нагрейте до разложения несколько кристалликов нитрата свинца. Сразу же после прекращения нагревания бросьте в пробирку несколько кусочков угля. Закройте пробирку пробкой и встряхните ее. Что происходит с бурой окраской диоксида азота? Напишите уравнение разложения нитрата свинца и объясните происходящие явления.

**Опыт 7.** *Адсорбция жидких веществ*

В пробирку налейте 2-3 мл раствора фуксина (фиолетовых чернил или любого другого красителя) и добавьте шпатель мелко измельченного угля. Пробирку закройте пробкой и сильно встряхните. Отфильтруйте раствор от древесного угля. Сравните окраску растворов до и после адсорбции. Сделайте вывод об адсорбционных свойствах угля.

**Опыт 8.** *Получение и свойства оксида углерода(II)*

Тяга! В пробирку налейте несколько капель концентрированной серной кислоты и 4-5 капель раствора муравьиной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Смесь слегка (очень осторожно) нагрейте. Подожгите выделяющийся газ. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций получения и горения оксида углерода(II).

**Опыт 9.** *Восстановительные свойства оксида углерода(II)*

В пробирку налейте 3-4 капли раствора а) дихромата калия, б) перманганата калия, раствор подкислите 2-3 каплями серной кислоты. Через смесь пропустите ток CO (опыт 8) до изменения окраски раствора. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 10.** *Свойства диоксида углерода*

Получите CO<sub>2</sub> в аппарате Киппа при действии на мрамор раствора соляной кислоты. Запишите реакций, лежащие в основе работы аппарата Киппа.

а) Наполните пробирку диоксидом углерода из аппарата Киппа и испытайте действие CO<sub>2</sub> на горящую лучинку.

б) Наполните вторую пробирку диоксидом углерода и "перелейте" его, как воду, в другую пробирку, так как CO<sub>2</sub> тяжелее воздуха. Как убедиться, что газ перелит из одной пробирки в другую?

в) В стакан или цилиндр, наполненный CO<sub>2</sub>, внесите подоженную на воздухе ленту магния, держа ее щипцами. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

г) Пропустите CO<sub>2</sub> в пробирку с водой, к которой добавлен индикатор (лакмус или универсальный индикатор). Что происходит с окраской индикатора? Затем этот раствор прокипятите. Что изменилось? Объясните результаты опыта и напишите уравнения реакций.

д) В пробирку налейте 1-2 мл насыщенного раствора гидроксида кальция. В течение 2-3 минут из аппарата Киппа через раствор Ca(OH)<sub>2</sub> пропускайте диоксид углерода. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. Что происходит при дальнейшем пропускании тока CO<sub>2</sub> через полученный раствор с осадком? Вновь полученный раствор разделите на две части. В одну пробирку добавьте раствор Ca(OH)<sub>2</sub>, а другую – нагрейте. Объясните происходящие явления. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 11.** *Получение карбонатов и их растворимость*

Возьмите три пробирки. В пробирки внесите по 3-4 капли раствора соли: в первую – хлорида кальция, во вторую – хлорида бария, в третью – нитрата свинца. В каждую пробирку добавьте такой же объем раствора карбоната натрия. Что происходит при этом? К образовавшимся осадкам добавьте несколько капель раствора уксусной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Реакцию образования белого осадка карбоната бария и разложение карбонатов кислотами используют в качественном анализе.

**Опыт 12.** *Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия*

В две хорошо вымытые пробирки налейте по 1 мл воды и 2-3 капли фенолфталеина. Затем в одну пробирку добавьте несколько кристаллов соли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а в другую – NaHCO<sub>3</sub>. В обеих ли пробирках происходит гидролиз при обычной температуре? Каков характер среды в растворах этих солей? Почему гидрокарбонат натрия подвергается гидролизу в меньшей степени? Сделайте вывод о силе угольной кислоты и сравните значения констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням. Вычислите

константу гидролиза солей. Составьте уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

**Опыт 13.** *Гидролиз карбоната железа(III) и карбоната алюминия*

В пробирку внесите 3-4 капли раствора: а) соли железа(III), б) соли алюминия. В пробирку добавьте 3-5 капель раствора соды. Происходит взаимное усиление гидролиза солей, в результате чего в осадок выпадает гидроксид металла и выделяется газ  $\text{CO}_2$ . Отметьте цвет осадка. Составьте уравнение гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Как можно проверить, что полученные осадки являются гидроксидами данных металлов?

**Контрольные вопросы и задания**

1. Укажите тип гибридизации орбиталей атома углерода в молекулах:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Какую форму имеют эти молекулы?
2. К какому типу оксидов относятся оксиды  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ? Как можно разделить смесь этих оксидов? Почему  $\text{CO}$  вызывает сильное отравление?
3. 20 л смеси газов, содержащих равный объем  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , при высокой температуре пропускали по трубке над избытком оксида меди. Изменился ли состав газа и объем газовой смеси при выходе из трубки, по сравнению с первоначальным, если газы были измерены при одинаковых условиях?
4. Почему для получения  $\text{CO}_2$  надо действовать на мрамор соляной кислотой, а не серной?
5. Смесь газов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  пропустили последовательно через растворы бромной воды и гидроксида натрия. Напишите уравнения протекающих при этом реакций. Каков состав оставшейся газовой смеси?
6. Что образуется при кратковременном и при длительном пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор гидроксида кальция?
7. Какие молекулы и ионы находятся в водном растворе  $\text{CO}_2$ ? Как изменится концентрация  $\text{CO}_2$  в растворе при добавлении в раствор щелочи?
8. Как получить соду исходя из металлического натрия, соляной кислоты мрамора и воды? Каков характер среды в растворе соды?
9. Наличием, каких солей обуславливается временная жесткость воды? Как ее можно устранить?
10. Какая из солей  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CaCO}_3$  термически более устойчива?

**6.4. Лабораторная работа «Свойства кремния и его соединений»**

**Цель работы.** Изучить свойства кремния и его соединений.

**Опыт 1.** *Получение аморфного кремния и силана*

Тяга! В фарфоровой ступке разотрите кварцевый песок (2-3 микрошпателя) или силикагель ( $\text{SiO}_2$ ) и смешайте его с порошком магния в соотношении 1 : 2. Смесь поместите в сухую пробирку. Закрепите пробирку в штативе вертикально. Под пробирку поставьте чашку с песком или положите лист асбеста. Нагрейте спиртовкой сначала всю пробирку, а затем ту часть пробирки, где находится смесь. Как только начнется реакция, нагревание прекратите. Реакция протекает с большим выделением теплоты, поэтому смесь разогревается до красного каления. После того как пробирка

остынет, поместите ее в ступку и разбейте. Спекшуюся массу отделите от стекла и разделите на мелкие кусочки. Сплав может содержать силицид магния  $Mg_2Si$  и не прореагировавшие кремний, магний и оксид магния. В небольшой фарфоровый тигель или фарфоровую чашку налейте 10-15 капель 2н раствора соляной кислоты и добавьте (по одному) несколько маленьких кусочков полученного сплава. Отметьте выделение силана  $SiH_4$  и его самовоспламенение при соприкосновении с воздухом. Напишите уравнения реакций магнийтермического восстановления диоксида кремния, получения силана и его горения. Осадок, оставшийся на дне чашки, промойте водой и высушите фильтровальной бумагой. Отметьте цвет порошка аморфного кремния.

**Опыт 2.** *Свойства кремния*

На часть кремния полученного в предыдущем опыте подействуйте 4н раствором  $HCl$ . Происходит ли растворение кремния? В каких кислотах можно растворить кремний? Другую часть кремния нагрейте в пробирке с концентрированным раствором щелочи. Выделяется ли газ при этом? Какой это газ? Составьте уравнения реакций.

**Опыт 3.** *Исследование свойств обычного и кварцевого стекла*

Небольшие кусочки обычной стеклянной трубки (или палочки) и трубки из кварцевого стекла сильно нагрейте на пламени спиртовки, держа их тигельными щипцами. Как на них влияет нагревание? Нагретые кусочки стекла бросьте в фарфоровую чашку (или стакан) с водой. Что при этом происходит?

Маленькие кусочки обычного и кварцевого стекла разотрите в ступке, насыпьте их в отдельные пробирки, добавьте несколько капель дистиллированной воды и 1-2 капли фенолфталеина. В какой пробирке изменилась окраска раствора? Напишите уравнение реакции, обусловившей изменение окраски. Учтите, что кварцевое стекло – это полиоксид кремния  $(SiO_2)_n$ , а обычное стекло содержит силикат натрия.

**Опыт 4.** *Получение кремневой кислоты (гидрогеля и гидрозоля)*

В две пробирки внесите по 4-5 капель насыщенного раствора силиката натрия. В первую пробирку добавьте примерно такой же объем разбавленной соляной кислоты и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Что наблюдается? Во вторую пробирку с силикатом натрия добавьте 8-10 капель концентрированной соляной кислоты. Выпадает ли осадок гидрогеля  $H_2SiO_3$ ? Полученный прозрачный раствор представляет собой коллоидный раствор – золь кремневой кислоты. Полученный гидрозоль кремневой кислоты нагрейте на пламени спиртовки. Что происходит? Почему нагревание способствует переходу золя в гель? Напишите уравнение реакции получения кремневой кислоты.

**Опыт 5.** *Свойства кремневой кислоты*

В две пробирки налейте по 5-6 капель разбавленного раствора силиката натрия. В первую пробирку по каплям прилейте раствор уксусной кислоты, во вторую – пропускайте диоксид углерода из аппарата Киппа до появле-

ния осадка. Какое вещество выпадает в осадок? Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод о силе кремневой кислоты.

**Опыт 6.** *Гидролиз солей кремневой кислоты*

В пробирку внесите 3-4 капли раствора силиката натрия и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции гидролиза данной соли в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Во вторую пробирку с раствором силиката натрия добавьте такой же объем раствора хлорида аммония. Какое вещество выпадает в осадок? Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Почему гидролиз протекает до конца? Эта реакция используется в качественном анализе для определения иона  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

**Опыт 7.** *Образование малорастворимых солей кремневой кислоты*

Налейте в три пробирки по 3-5 капель раствора силиката натрия и добавьте в них такой же объем растворов солей:

- а) кальция, никеля, железа(II);
- б) бария, свинца, кобальта.

Составьте уравнения реакций.

**Опыт 8.** *Огнестойкость тканей, пропитанных силикатом натрия*

В пробирку с раствором силиката натрия опустите кусочек ткани. Через несколько минут ткань достаньте из раствора и подсушите ее. Затем внесите ткань в пламя горелки. Для сравнения внесите в пламя и кусочек ткани, не пропитанный силикатом натрия. Что наблюдается?

**Опыт 9.** *Адсорбционные свойства силикагеля*

Поместите в пробирку 5-7 капель раствора сульфата меди и добавьте по каплям раствор гидроксида аммония до тех пор, пока не растворится выпавший в начале осадок и не получится темно-синий раствор сульфата тетраамминмеди(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . В раствор всыпьте 0,5 г измельченного силикагеля. Энергично встряхивая содержимое пробирки, перемешайте раствор. Что происходит? Дайте раствору отстояться, слейте раствор над осадком или удалите его пипеткой. Промойте силикагель 2-3 раза дистиллированной водой и затем добавьте 5-10 капель соляной кислоты. Силикагель обесцвечивается за счет разрушения комплексного иона меди соляной кислотой:



**Контрольное задание**

Получите у преподавателя пробирку с раствором соли или немного сухой соли. По известным характерным реакциям установите, карбонатом или силикатом является выданная вам соль? Запишите уравнения реакций и наблюдаемые явления, на основании которых делаете вывод о наличии или отсутствии того или иного иона.

**Контрольные вопросы и задания**

1. Какой тип гибридизации орбиталей атома кремния в соединениях:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ? Какое строение имеют эти соединения?
2. В чем можно растворить кремний, кварцевый песок?



- Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения взаимодействия карбида алюминия с водой и силицида магния с соляной кислотой.
- Как получить из кварцевого песка: а) кремний, б) тетрафторид кремния, в) силикат натрия?
- Какая реакция протекает в водном растворе силиката натрия? Что изменится в растворе при добавлении к нему хлорида аммония?
- Какая соль подвергается гидролизу в большей степени силикат натрия или карбонат натрия? Почему?
- Действием какого реактива можно одновременно обнаружить ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$  в растворе, содержащем карбонат и силикат натрия?
- Что такое растворимое стекло? Какой состав имеет обычное силикатное стекло? Какие реакции лежат в основе получения стекла. За счет чего стеклу можно придать различную окраску?
- Как можно получить фторкремниевую кислоту? Какими свойствами она обладает?

### 7. Свойства неметаллов третьей III A – группы

По химическим свойствам к неметаллам в третьей группе относится только бор. Его характеристика приведена в таблице 13.

Таблица 13

#### Свойства бора

Элемент и его свойства		<b>В</b>
Относительная атомная масса		10,81
Температура, °С	плавления	2300
	кипения	3700
Радиус, нм		0,091
Потенциал ионизации, кДж/м	<b>I</b>	799
	<b>II</b>	2421
	<b>III</b>	3648
Относительная электроотрицательность		2,0
Степень окисления		+3

Бор на внешнем энергетическом уровне имеет 3 электрона –  $2s^2 2p^1$ . В нормальном состоянии атом имеет только один неспаренный p-электрон, при очень незначительной затрате энергии один из s-электронов переходит на p-подуровень. Следовательно, энергетическое состояние возбужденного атома бора можно выразить формулой  $2s^1 2p^2$ . В таком состоянии все три электрона наружного энергетического уровня являются непарными.



Поэтому бор образует соединения, в которых его степень окисления равна +3. Но бор не образует элементарных положительно заряженных ионов  $\text{B}^{3+}$ . Энергия ионизации, которая требуется для удаления трех электронов, настолько велика, что не может быть скомпенсирована ни образованием ионных соединений, ни гидратацией таких ионов в растворе. Для бора как неметалла характерно образование ковалентных связей. В соединениях бор образует либо три ковалентные связи ( $sp^2$ -гибридизация) либо

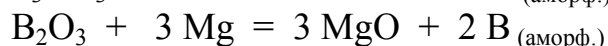
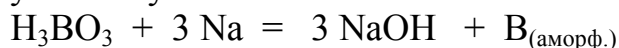
четыре ( $sp^3$ -гибридизация). Три связи образуются по обменному механизму, а четвертая связь – по донорно-акцепторному механизму за счет свободной  $p$ -орбитали:



Бор может существовать в двух различных модификациях: кристаллической (похожий на металл) и аморфной. Обе формы могут быть получены действием активных металлов на соединения бора. Кристаллическая модификация получается при нагревании оксида бора с алюминием:

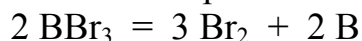


аморфная форма – взаимодействием натрия с борной кислотой или по магниетермическому способу:



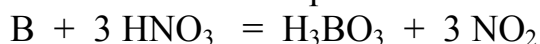
Аморфная форма бора настолько активна, что ее хранят в атмосфере инертного газа.

Из-за полупроводниковых свойств бора, которые зависят от степени чистоты вещества, интерес к получению чистого бора не ослабевает до сих пор. Существует много различных способов получения бора в свободном состоянии. Бор (полупроводниковый) высокой степени чистоты получают термическим разложением борводородов или галогенидов бора. Например, разложением бромида бора на танталовой проволоке при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ :

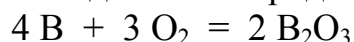


По прочности чистый кристаллический бор не уступает алмазу.

По химическим свойствам кристаллический и аморфный бор резко отличаются друг от друга. На кристаллический бор действует только горячий раствор концентрированных азотной и серной кислот:

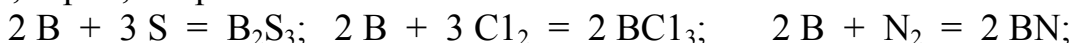


При комнатной температуре он взаимодействует только с фтором. Аморфный бор легко окисляется даже кислородом воздуха:

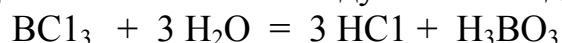


В аморфном состоянии не происходит полного взаимного насыщения связей, так как атомы расположены неупорядочено.

При температурах выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  бор взаимодействует с наиболее электроотрицательными элементами, выступая в роли восстановителя: кислородом, серой, хлором и азотом:



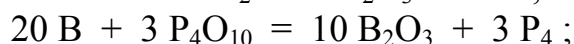
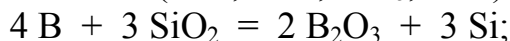
Галогениды бора дымят во влажном воздухе из-за гидролиза:



Гидролиз  $BF_3$  сопровождается образованием сильной одноосновной кислоты  $H[BF_4]$

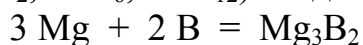


Восстановительные свойства при высоких температурах бор проявляет и при взаимодействии с оксидами ( $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_2O$ ):



Восстановительные свойства бора в этих реакциях обусловлены высокой энтальпией образования  $B_2O_3$ .

При сплавлении с металлами бор проявляет окислительные свойства, образуя бориды, которые могут быть стехиометрическими ( $Na_3B$ ,  $Mg_3B_2$ ) и нестехиометрическими ( $TaB_2$ ,  $CaB_6$ ,  $AlB_{12}$ ) соединениями:

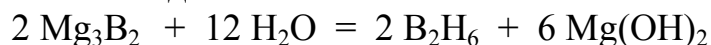


По своим свойствам бориды напоминают силициды, обладают большой твердостью, жаростойкостью, химической инертностью.

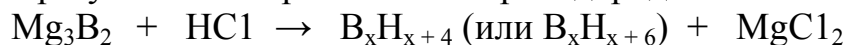
Как и кремний бор растворяется в водных растворах щелочей с выделением водорода:



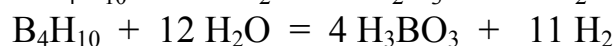
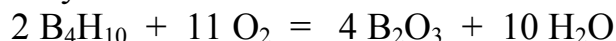
**Соединения бора с водородом.** С водородом бор непосредственно не реагирует. Гидриды бора (бораны) получают косвенным путем, при действии на бориды металлов воды или кислот:



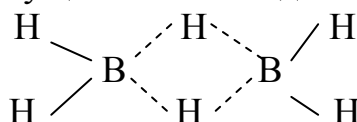
При этом образуется смесь различных бороводородов:



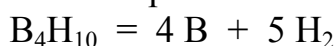
Гидриды бора бесцветны, легкие гидриды бора являются газами, тяжелые – жидкими или твердыми веществами, более устойчивыми на воздухе. Они, как правило, обладают неприятным запахом и очень ядовиты. По свойствам бороводороды сходны с силанами – неустойчивы на воздухе, легко воспламеняются с выделением большого количества теплоты, и подвергаются гидролизу:



Исследование структуры боранов показало, что связь между атомами бора осуществляется через атомы водорода  $H...B...H$ , так называемые трехцентровые связи. Они осуществляются одной парой электронов.



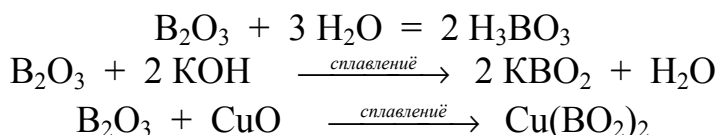
Такое строение делает эти вещества неустойчивыми, поэтому их используют для получения чистейшего бора:



**Кислородсодержащие соединения бора.** Из кислородных соединений бора наибольшее значение имеют оксид бора  $B_2O_3$ , борная кислота и ее соли. Оксид бора получают либо сжиганием бора в кислороде, либо прокаливанием борной кислоты на воздухе:



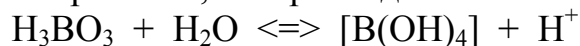
$B_2O_3$  – бесцветное кристаллическое вещество, легко переходящее при охлаждении расплава в стеклообразное состояние. Оксид бора имеет ярко выраженные кислотные свойства:



Расплавы метаборатов металлов («перлы буры») имеют разную окраску, что используется в качественном анализе и в геологии.  $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$  имеет синюю окраску.

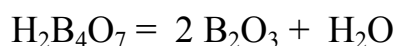
**Борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$**  – белое кристаллическое вещество со слоистой структурой. В каждом слое молекулы кислоты связаны между собой водородными связями, а между слоями действуют межмолекулярные силы.

$\text{H}_3\text{BO}_3$  – плохо растворима в воде на холоде, но хорошо растворима в горячей воде, является очень слабой одноосновной кислотой ( $K_d = 5,8 \cdot 10^{10}$ ). В отличие от других кислот, ее кислотные (протолитические) свойства связаны не с отщеплением протонов, а с присоединением ионов  $\text{OH}^-$ :



Ортоборную кислоту применяют в качестве антисептического средства.

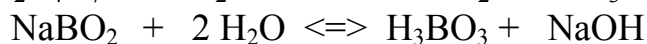
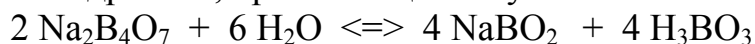
При нагревании теряет воду и образует метаборную кислоту  $\text{HBO}_2$  ( $100^\circ\text{C}$ ) и тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $140^\circ\text{C}$ ).



Тетраборная кислота  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  является более сильной кислотой ( $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ), но менее устойчивой кислотой.

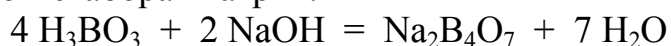
В ряду  $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  устойчивость кислот уменьшается, а устойчивость солей наоборот растет.

Водный раствор тетрабората натрия (буры) имеет сильно щелочную реакцию вследствие гидролиза, протекающего ступенчато:

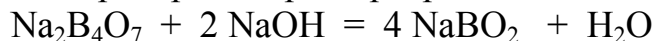


Буру тоже используют как антисептик. Образующиеся при гидролизе буры щелочь и кислота вызывают свертывание белков микробных клеток.

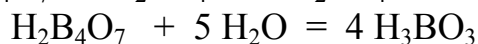
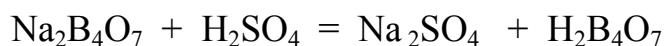
При взаимодействии борной кислоты с гидроксидом натрия образуются не ортоборат натрия, а в зависимости от количества щелочи образуется либо тетраборат либо метаборат натрия:



В избытке щелочи тетраборат натрия превращается в метаборат натрия:



Наоборот, при подкислении растворов данных солей выделяется ортоборная кислота:

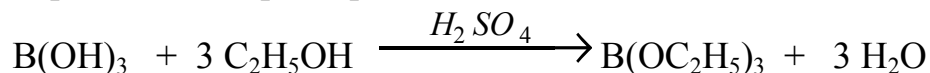


Из солей борных кислот наибольшее практическое значение имеет тетраборат натрия или бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Обычно эта соль из водных растворов выделяется в виде больших бесцветных кристаллов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании бура теряет кристаллизационную воду, а затем плавится, образуя прозрачную стекловидную массу. В расплавленном состоянии бура взаимодействует с оксидами различных металлов, образуя при этом окрашенные двойные соли метаборатов:



Это свойство буры используется при пайке металлов для очистки их поверхности от оксидного слоя и в аналитической химии для открытия некоторых металлов.

Со спиртами  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или  $\text{B}(\text{OH})_3$  дает в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  легко летучие эфиры, окрашивающие пламя в зеленый цвет. Этим пользуются для качественного определения борсодержащих веществ.



**Области применения бора.** Соединясь с другими неметаллами бор образует соединения удивительные по своим свойствам. Карбид углерода  $\text{B}_4\text{C}_3$  – тугоплавкое кристаллическое вещество с очень высокой твердостью, не уступающей алмазу. Кроме того, карбид углерода устойчив по отношению к кислотам и хлору, поэтому его используют для изготовления деталей и инструментов, работающих при высоких температурах в агрессивных средах. В атомной энергетике его применяют для поглощения нейтронов. Нитрид бора  $\text{BN}$  – обладает твердостью, сравнимой с твердостью алмаза, и температурой плавления  $3000^\circ\text{C}$ . Алмаз сгорает при  $90^\circ\text{C}$ , а боразон (разновидность  $\text{BN}$ ) при  $2000^\circ\text{C}$  лишь слегка окисляется с поверхности. Кроме того, карбид и нитрид бора применяются как огнупоры или как добавки к огнеупорным сплавам. Сам бор применяется, как присадка к стали и некоторым цветным сплавам. Твердость сталей и их стойкость против коррозии повышается за счет внедрения бора в поверхностный слой стали. Со многими d-металлами бор образует твердые, жаростойкие, химически инертные вещества. На  $\text{TaB}_2$  не действует даже кипящая «царская водка». Диборид гафния  $\text{HfB}_2$  самый термостойкий из всех боридов, плавится при  $3250^\circ\text{C}$ , устойчив по отношению к длительному нагреванию. Устойчивость бора к высоким температурам передается и полупроводникам, содержащим бор ( $\text{Pb}$ ,  $\text{AsB}$ ), которые могут работать при высоких температурах длительное время.

Буру используют при изготовлении глазури на фарфоровых и фаянсовых изделиях, в производстве высококачественных стекол, огнеупорных эмалевых красок, мыла и синтетических моющих средств, при дублении кож и пропитки древесины. Буру и борную кислоту применяют и в качестве дезинфицирующего средства.

#### **Биологическая роль и физиологическое действие соединений бора.**

**Бор** относится к жизненно важным микроэлементам. Среднее содержание бора в организме животных и человека –  $10^{-5}\%$ . Бор концентрируется в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, сердечной мышце. Избыток бора вреден для организма человека, он уменьшает активность адреналина, угнетает амилазы. Употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков. Бор вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком входит в число пяти важнейших для растений микроэлементов. Бор может влиять на многие процессы биохимии животных и растений. Бор

встречается в семенах растений, в молоке млекопитающих, желтке куриных яиц. При недостатке бора у растений резко уменьшается урожай и количество семян.

Соединения бора могут оказывать и токсическое действие на организм человека, в который они могут проникать даже через неповрежденную кожу. Смертельная доза составляет 15 – 20 г для взрослых и 4 – 5 г для детей. Предельно допустимая концентрация их пыли в воздухе не должна превышать: оксида бора – 5 мг/м<sup>3</sup>, ортоборной кислоты – 10 мг/м<sup>3</sup>.

### **7.1. Лабораторная работа «Свойства бора и его соединений»**

**Цель работы:** Познакомиться с химическими свойствами бора и его соединений.

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

К 5-6 каплям насыщенного раствора буры добавьте 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Охладите пробирку под краном в струе воды и отметьте образование кристаллов борной кислоты. Напишите уравнение реакции. Из пробирки слейте в раковину большую часть раствора, к оставшимся на дне кристаллам H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> добавьте дистиллированной воды. Проверьте растворимость ортоборной кислоты при комнатной температуре и при нагревании.

#### **Опыт 2.** Кислотные свойства ортоборной кислоты

В пробирке растворите несколько кристалликов ортоборной кислоты. С помощью индикатора определите характер среды и значение pH в полученном растворе борной кислоты. Сильным или слабым электролитом является борная кислота? Напишите уравнение диссоциации H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

В пробирку с растворенной ортоборной кислотой внесите кусочек магния. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

#### **Опыт 3.** Получение оксида бора (борного ангидрида)

Металлическую пластинку (железную или алюминиевую) закрепите в зажиме штатива. На край пластинки положите немного борной кислоты. С помощью спиртовки нагрейте пластинку до обезвоживания ортоборной кислоты, до прекращения вспучивания массы. Полученный стекловидный расплав подденьте стеклянной палочкой и потяните. Обратите внимание на вязкость борного ангидрида. Пластинку с оксидом бора охладите, перенесите оксид в пробирку и растворите в небольшом количестве воды. Определите характер среды в полученном растворе. Напишите уравнение разложения ортоборной кислоты и уравнение реакции взаимодействия оксида бора с водой. Отметьте вид и свойства оксида бора.

#### **Опыт 4.** Вытеснение более летучей кислоты, менее летучей кислотой

Смешайте примерно по 1 г ортоборной кислоты и хлорида натрия. Смесь поместите в пробирку. Пробирку закрепите в штативе и нагрейте. К отверстию пробирки поднесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака. Объясните происходящее явление. Составьте уравнение реакции вытеснения борной кислотой более летучей кислоты из ее соли.

#### **Опыт 5.** Гидролиз тетрабората натрия (буры)

Налейте в пробирку несколько капель раствора буры и 1-2 капли фенолфталеина. Что происходит? Напишите уравнение реакции ступенчатого гидролиза соли, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется ортоборная кислота и метаборат натрия и по второй ступени – ортоборная кислота и гидроксид натрия.

**Опыт 6.** *Взаимодействие буры с солями*

А) В две пробирки внесите по 4-5 капель насыщенного раствора буры. Затем в одну пробирку добавьте 3 капли раствора соли бария, а в другую – соли серебра. Отметьте цвета выпавших осадков. Составьте уравнения реакций, учитывая, что образуются метабораты бария и серебра.

Б) В две пробирки внесите по 4-5 капель насыщенного раствора буры. Затем в одну пробирку добавьте 3 капли раствора соли меди, а в другую – соли алюминия. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в реакциях участвует вода и получается ортоборная кислота, а выпавшие осадки представляют собой или метаборат гидроксомеди или гидроксид алюминия. Почему в данном случае не образуются средние соли?

**Опыт 7.** *Получение окрашенных перлов буры*

Нагрейте в пламени спиртовки платиновую проволочку с ушком на конце и захватите ею кристаллик буры. Снова нагрейте проволочку с кристалликом буры до сплавления его в прозрачную массу. Полученную прозрачную массу (перл) слегка охладите, и внесите в раствор сульфата хрома (или кобальта). Затем снова нагрейте проволочку в пламени горелки до получения однородной стекловидной массы. Охладите перл и отметьте его окраску. Составьте уравнение реакции. После опыта платиновую проволочку следует очистить. Для этого раздробите перл, промойте проволочку в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки.

**Опыт 8.** *Качественные реакции на борную кислоту*

А) *Получение и горение борноэтилового эфира*

Несколько кристалликов борной кислоты поместите в небольшую фарфоровую чашку или тигель. Добавьте 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 10-15 капель этилового спирта. Смесь перемешайте стеклянной палочкой и подожгите образующийся борноэтиловый эфир  $B(OC_2H_5)_3$  горящей лучинкой. Отметьте цвет пламени. Составьте уравнения реакций образования эфира и его горения.

Б) *Окрашивание пламени*

Прокалите в пламени горелки фарфоровую палочку. Опустите палочку в порошок борной кислоты, и вновь внесите ее в пламя горелки. Какую окраску пламени дает борная кислота?

**Контрольные вопросы и задачи**

1. Какой тип гибридизации орбиталей атома бора в соединениях:  $BF_3$ ,  $[BF_4]^-$ ,  $H_3BO_3$ ? Какое строение имеют эти соединения?
2. Напишите уравнения реакций: а) получения бора из борной кислоты, б) взаимодействия бора с концентрированной азотной кислотой.
3. Какие вещества образуются при постепенном прокаливании ортоборной кислоты? Как они называются?

4. Какие соединения бора можно получить, имея бор, магний и соляную кислоту?
5. Что представляют собой по химическому составу: а) бориды, б) бораны, в) бораты?
6. Какие вещества образуются при сплавлении оксидов металлов с оксидом бора? Какое практическое применение имеет эта реакция?
7. Какие вещества образуются при взаимодействии растворов:  
 а)  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} =$  б)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaOH} =$  в)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} =$

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1987. - 702 с
2. Курс общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. - М.: Высшая школа, 1990. - 446 с
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. - СПб.: Химия, 1994.- 624 с.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 1993. - 592 с.
5. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1994. - 608 с.
6. Петров М.М., Михилев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия. - Л.: Химия, 1976. - 480 с.
7. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. - М.: Высш. шк., 2000. - 560 с.
8. Павлов Н.Н. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1986. - 336 с.
9. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. - М.: Высшая школа, 1986. - 239 с.
10. Практикум по неорганической химии. /Под ред. В.И. Спицина. - М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1984. - 288с.
11. Практикум по общей и неорганической химии. /Под ред. Н.Н. Павлова, С.В. Петрова. - М.: Высшая школа, 1986. - 296 с.
12. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. - М.: Химия, 1979. - 336 с.
13. Платонов Ф.П., Дейкова З.Е. Практикум по неорганической химии. - М.: Высшая школа, 1985. - 255 с.