



Н.А. АБАКУМОВА, Н.Н. БЫКОВА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



• ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ •

УДК 546(075)
ББК Г1я73
А132

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой
аналитической и неорганической химии ТГУ им. Г.Р. Державина
Л.Е. Цыганкова

Кандидат химических наук, доцент кафедры ПЗОС ТГТУ
Г.Б. Володина

Абакумова, Н.А.

А132 Неорганическая химия : учебное пособие / Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 124 с. – 70 экз. – ISBN 978-5-8265-0826-8.

Рассмотрены общая характеристика, получение, физические и химические свойства неметаллов. Подробно изложен материал, касающийся металлов подгрупп хрома и марганца, водорода и галогенов, что связано с трудным усвоением этих тем студентами. Приведены примеры задач с решениями и варианты контрольных заданий с ответами.

Предназначено для студентов заочного отделения специальностей 261201 и 240401.

УДК 546(075)
ББК Г1я73

ISBN 978-5-8265-0826-8 ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет" (ТГТУ), 2009

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

Н.А. АБАКУМОВА, Н.Н. БЫКОВА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано Учёным советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов заочного отделения специальностей 261201 и 240401



Тамбов
• Издательство ТГТУ •
2009

Учебное издание

АБАКУМОВА Нина Алексеевна,
БЫКОВА Наталья Николаевна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова

Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано в печать 22.06.2009.

Формат 60 × 84 / 16. 7,21 усл. печ. л. Тираж 70 экз. Заказ № 275

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Неорганическая химия изучает химические элементы и их соединения (кроме большинства соединений углерода, рассматриваемых в органической химии).

Основные задачи современной неорганической химии: изучение строения неорганических соединений, установление связи их строения со свойствами и реакционной способностью, разработка методов синтеза и глубокой очистки. Все химические элементы традиционно делят на металлы и неметаллы.

Условная граница между металлами и неметаллами проходит по диагонали бор–астат в коротком варианте периодической таблицы элементов: металлы расположены слева и ниже, а неметаллы справа и сверху в главных подгруппах от условной границы. Приграничные элементы (например, германий) занимают промежуточное положение, проявляя свойства как металлов, так и неметаллов, т.е. являются амфотерными (элементы с маленькой электроотрицательностью).

К металлам относят электроположительные элементы, способные сравнительно легко отдавать электроны и образовывать катионы в растворах, к неметаллам – электроотрицательные элементы, с высокой электроотрицательностью (ЭО), способные сравнительно легко присоединять электроны и образовывать анионы.

Неорганические соединения классифицируют по составу и по функциональному признаку.

По составу обычно различают бинарные (двухэлементные) соединения: оксиды ($\text{Э}_x\text{O}_y$), гидриды (ЭH_y), галогениды ($\text{Э}_x\text{Hal}_y$), сульфиды ($\text{Э}_x\text{S}_y$), силициды ($\text{Э}_x\text{Si}_y$), карбиды ($\text{Э}_x\text{C}_y$), нитриды ($\text{Э}_x\text{N}_y$), фосфиды ($\text{Э}_x\text{P}_y$) и т.д., и соединения, содержащие более двух элементов: гидроксиды, кислоты, соли, амиды металлов и т.п.

По функциональному признаку различают следующие типы: оксиды, гидроксиды, кислоты, соли.

Кроме рассмотрения общих свойств металлов в учебное пособие введены отдельные главы, касающиеся металлов подгрупп хрома и марганца, и существенно расширен материал по неметаллам: водороду и галогенам.

Это вызвано тем, что в учебной литературе данный материал изложен разрозненно и студентам необходимо затратить длительное время для поисков ответа на вопросы контрольных заданий. Теоретические положения учебного пособия призваны максимально облегчить выполнение контрольной работы и подготовиться к экзамену студенту-заочнику по разделам неорганической химии.

В пособии дана программа по неорганической химии, которая может быть использована в качестве перечня вопросов для подготовки к экзамену.

ПРОГРАММА

по химии элементов групп периодической системы Д.И. Менделеева

Химия s-элементов

Подгруппа лития. Общая характеристика элементов, получение, свойства, применение. Гидриды, оксиды, пероксиды. Химическая связь в этих соединениях, их свойства. Гидроксиды, их получение и свойства. Важнейшие соли. Получение соды.

Подгруппа бериллия. Общая характеристика, нахождение в природе, получение и свойства. Оксиды, гидроксиды, получение и свойства. Соли, их растворимость и гидролизуемость. Жёсткость воды и способы устранения. Применение элементов и их соединений. Токсичность соединений бериллия. Качественный анализ s-элементов по окрашиванию пламени.

Химия p-элементов III группы

Общая характеристика элементов. Сравнение свойств и реакционной способности элементов.

Бор и его соединения. Нахождение в природе, свойства. Бороводороды и бориды металлов, получение и свойства, применение. Борный ангидрид и борные кислоты, строение молекул и свойства. Галогениды и нитрид бора. Применение.

Алюминий. Нахождение в природе, свойства, получение. Оксид, гидроксид, алюминаты. Общая характеристика солей, их растворимость, гидролиз. Квасцы. Применение алюминия и его соединений.

Галлий, индий, таллий. Получение, свойства, применение. Особенности химии таллия. Полупроводниковые свойства соединений.

Химия p-элементов IV группы

Общая характеристика элементов и сравнение их свойств.

Углерод. Нахождение в природе. Аллотропные модификации, их характеристика. Активированный уголь, свойства и применение. Оксиды углерода (II и IV), угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты. Мочевина. "Парниковый эффект". Синильная кислота и её соли. Роданиды.

Классы органических соединений (альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты, оксикислоты, белки, глюкоиды, липиды).

Кремний. Нахождение в природе, получение и свойства. Кварц, кварцевое стекло, силикагель. Растворимые стёкла. Получение стекла и керамики. Силаны, силициды, нитриды кремния. Карбид кремния, его получение и свойства. Применение кремния и его соединений. Революция в микроэлектронике. Кремнийорганика.

Подгруппа германия. Общая характеристика элементов, нахождение в природе, получение и свойства. Оксиды, гидроксиды, сульфиды. Станнаты и плюмбаты (II и IV). Общая характеристика солей, их растворимость и гидролизуемость. Применение элементов и их соединений. Токсичность соединений свинца.

Химия p-элементов V группы

Общая характеристика элементов. Отличие химии азота от химии других p-элементов V группы.

Азот. Нахождение в природе, получение и свойства. Причины химической инертности

азота. Проблема связанного азота и пути её решения.

Водородные соединения азота. Аммиак, строение молекулы, получение, свойства. Соли аммония. Амиды, имида, нитриды; их взаимодействие с водой. Гидразин, гидроксилламин; их строение и свойства. Влияние на окружающую среду выбросов оксида азота. Азотистая и азотная кислоты. Структура молекул. Получение, свойства. Царская водка. Нитриты и нитраты, их свойства. Применение азота и его соединений.

Фосфор. Нахождение в природе, получение, свойства. Красный и белый фосфор. Фосфин, фосфиды металлов, получение и свойства. Оксиды фосфора (III, V) и фосфорные кислоты. Строение, получение и свойства. Токсичность белого фосфора.

Мышьяк, сурьма, висмут. Нахождение в природе, получение, свойства. Кислородные соединения. Кислоты мышьяка. Галогениды, их гидролиз. Применение элементов и их соединений. Токсичность соединений мышьяка и сурьмы.

Химия p-элементов VI группы

Кислород. Нахождение в природе, получение и свойства. Озон, его получение, химическая связь в молекуле озона, его свойства; озон как окислитель.

Вода. Роль воды в природе, в жизни человека и народном хозяйстве. Квазикристаллическая структура воды. Структура льда. Свойства воды. Вода – растворитель. Качество воды. Загрязнение. Пероксид водорода. Получение и свойства. Применение кислорода и его соединений.

Сера, селен, теллур, полоний. Нахождение в природе, получение, свойства. Аллотропия серы. Соединения с водородом. Сульфиды, их получение, свойства, применение. Растворимость и гидролиз сульфидов. Кислородные соединения серы (IV, VI). Строение, получение, свойства. Влияние на окружающую среду выбросов диоксида серы. Кислородсодержащие кислоты серы (IV и VI) и их соли. Серная кислота, строение молекулы и её свойства. Соли серной кислоты, квасцы. Пирсерная, тиосерная и пероксодисерная кислоты; строение и свойства, соли. Хлорсульфоновая кислота, получение, строение и свойства. Применение элементов и их соединений.

Химия p-элементов VII группы

Общая характеристика.

Водород. Положение водорода в периодической системе Д.И. Менделеева. Нахождение в природе, получение, свойства. Гидриды, их классификация. Применение водорода и его соединений. Водородная энергетика.

Галогены. Нахождение в природе, получение и свойства. Особенности химии фтора. Фторид кислорода. Соединения с водородом. Получение и свойства. Кислородсодержащие кислоты хлора, брома и йода; получение, структура и свойства; их соли. Сопоставление кислотных и окислительных свойств кислородсодержащих кислот и их солей. Применение галогенов и их соединений. Токсичность хлорсодержащих продуктов, пестициды и гербициды.

Химия d-элементов VI и VII групп

Общая характеристика d-элементов и особенности изменения свойств по группам и периодам. Нестехиометрические соединения.

Подгруппа хрома. Нахождение в природе, получение, свойства. Соединения хрома (III – VI). Хроматы и дихроматы. Хромовая смесь и её окислительные свойства. Сравнение свойств соединений молибдена и вольфрама со свойствами соединений хрома. Применение хрома, молибдена и вольфрама и их соединений. Токсичность соединений хрома.

Подгруппа марганца. Нахождение в природе, получение, свойства. Важнейшие соединения марганца (II, IV, VI, VII). Перманганаты, их получение и свойства. Применение марганца, технеция и рения и их соединений.

Химия d-элементов VIII-группы

Семейство железа. Нахождение в природе, получение и свойства. Чугун и сталь. Важнейшие соединения, в том числе и комплексные. Применение железа, кобальта, никеля и их соединений.

Платиновые металлы. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Общая характеристика соединений. Комплексные соединения. Применение металлов и их соединений.

Химия d-элементов I и II групп

Подгруппа меди. Общая характеристика, нахождение в природе, получение. Свойства. Соединения с кислородом и галогенами. Соли, их растворимость и гидролиз. Комплексные соединения меди, серебра и золота. Высокотемпературные сверхпроводники на основе меди. Применение металлов и их соединений.

Подгруппа цинка. Нахождение в природе, получение и свойства. Соединения с кислородом и галогенами. Общая характеристика солей, их растворимость и гидролиз. Соединения ртути (I и II). Комплексные соединения. Применение металлов и их соединений. Токсичность ртути и кадмия и их соединений.

Химия d-элементов III – V групп

Подгруппа титана. Общая характеристика, нахождение в природе и получение. Важнейшие соединения. Применение титана, циркония и гафния и их соединений.

Подгруппа ванадия. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Соединения d-элементов V группы. Применение ванадия, ниобия и тантала и их соединений.

Подгруппа скандия. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Важнейшие соединения d-элементов III группы. Подгруппа лантаноидов и актиноидов. Редкоземельные элементы.

d-элементы – промышленные катализаторы и пигменты.

d-элементы в биологических системах.

1. ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТАЛЛОВ

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Более 80 % всех известных химических элементов – металлы. К ним относятся s-элементы I и II групп, все d- и f-элементы, а также p-элементы III A гр. (кроме В-бора), германий, олово, свинец, висмут, полоний.

Элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева – наиболее активные металлы и наиболее сильные восстановители. Металлические свойства элементов III – VI групп главных подгрупп выражены гораздо слабее. Характерная черта этих элементов – образование амфотерных гидроксидов. Наиболее многочисленны d-металлы, которые называются переходными металлами. Кроме скандия и цинка, все переходные металлы могут иметь несколько степеней окисления. Максимально возможная степень окисления d-металлов +8 (у осмия, например, OsO_4). С ростом порядкового номера максимальная степень окисления возрастает от III группы до первого элемента VIII группы, а затем убывает. Самая характерная особенность d-элементов – исключительная способность к комплексообразованию. Этим они резко отличаются от непереходных элементов.

Металлы с достраиваемыми f-подуровнями образуют две группы очень похожих между собой элементов – лантаноидов и актиноидов. Каждое семейство f-элементов состоит из 14 элементов. Лантаноиды называют редкоземельными элементами из-за их рассеянности в природе. В химическом отношении они чрезвычайно похожи и могут быть разделены с очень большим трудом. Типичная степень окисления равна +3. По химической активности лантаноиды близки к щёлочноземельным металлам (подгруппа кальция). Среди актиноидов большинство – радиоактивные элементы. Актиниоды способны проявлять несколько степеней окисления и иногда рассматриваются как аналоги 5d-элементов. Металлы четвёртого – седьмого периодов называют также тяжёлыми металлами в связи с высокой плотностью в отличие от лёгких металлов первых трёх периодов.

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При нормальных условиях все металлы – твёрдые кристаллические вещества, за исключением ртути – тяжёлой подвижной жидкости ($t_{\text{пл}}^0 = -39\text{ }^\circ\text{C}$).

Кристаллические решётки, образуемые металлами, называются металлическими. В узлах таких решёток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны передвигаются между ними в различных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют электронным газом. Согласно теории Бриллюэна в металлах образуются энергетические зоны, заполнение которых электронами происходит по правилам Клечковского, Хунда и в строгом соответствии с принципом запрета Паули. Такое строение решётки обуславливает большую электропроводность (максимальная у серебра и меди), теплопроводность (максимальная у серебра и меди) и высокую пластичность металлов – при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристаллов, поскольку составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа. Максимальная пластичность у золота. Электронный газ обуславливает и другие физические свойства металлов: металлический блеск, белый или серовато-голубоватый цвет, непрозрачность. Очень сильно различаются металлы по температурам кипения и плавления, что объясняется различной прочно-

стью химической связи между атомами. У щелочных и щёлочноземельных металлов встречается металлическая связь, а у переходных металлов существует еще и ковалентная связь между соседними атомами. Она прочнее и температуры кипения и плавления таких металлов намного выше.

Самый твёрдый металл – хром, он режет стекло, самые мягкие – калий, рубидий, цезий. Они очень легко режутся ножом. Самый легкий металл – литий, самый тяжёлый – осмий.

В жидком состоянии (расплаве) металлы полностью сохраняют свои электрические и оптические свойства. В расплаве сохраняется примерно такое же взаимное расположение атомов, как и в твёрдом состоянии.

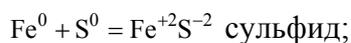
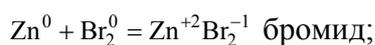
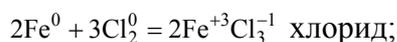
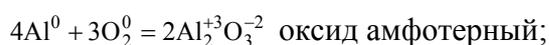
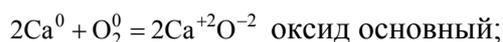
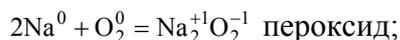
1.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

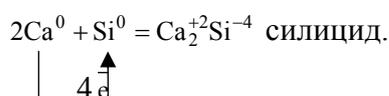
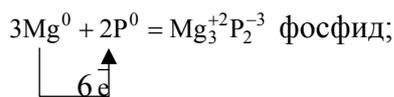
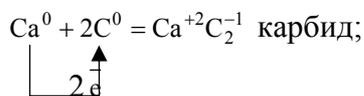
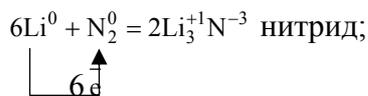
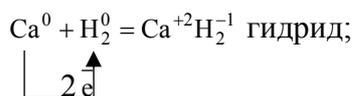
Как восстановители металлы могут реагировать с самыми разными окислителями: простыми веществами, солями менее активных металлов, кислотами и другими соединениями.

Химическая активность металлов определяется по электрохимическому ряду напряжений. Все щелочные металлы в нем стоят значительно левее водорода, причем с увеличением атомного номера (и уменьшением потенциала ионизации) электрохимическая активность металлов увеличивается. Исключение составляет литий. Расположение его на левом фланге электрохимического ряда напряжений металлов обусловлено исключительно высокой энергией гидратации лития, максимальной среди металлов.

Щёлочноземельные металлы по химическим свойствам близки к щелочным.

Рассмотрим примеры взаимодействия металлов с простыми веществами при нагревании, т.е. окислителями являются неметаллы:



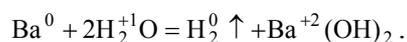


Многие металлы способны реагировать друг с другом. Продукты взаимодействия металлов между собой относят к сплавам. Структура сплавов во многом подобна структуре чистых металлов. При плавлении и последующей кристаллизации металлы способны образовывать либо химические соединения (интерметаллиды), либо твёрдые растворы. Примером интерметаллидов могут служить соединения некоторых металлов с сурьмой: Na_2Sb , Ca_3Sb_2 , NiSb и др. В них чаще всего не соблюдаются степени окисления, характерные в соединениях с неметаллами. Химическая связь в интерметаллидах преимущественно металлическая. Ртуть с некоторыми металлами образует жидкие сплавы, называемые амальгамами.

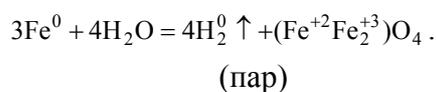
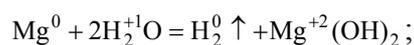
Более разнообразный характер носят реакции металлов со сложными веществами—окислителями.

Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжения до водорода, могут взаимодействовать с водой и кислотами.

Активные металлы (щелочные и щёлочноземельные) при взаимодействии с водой образуют щёлочи в обычных условиях:



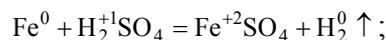
Металлы средней активности реагируют с водой при нагревании с образованием различных продуктов:



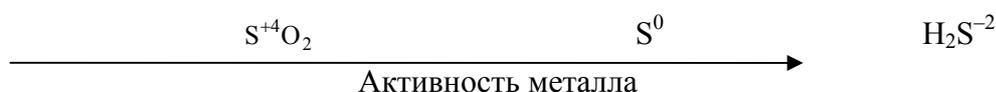
С кислотами металлы реагируют с образованием солей. Другие продукты реакции определяются видом кислоты. С соляной кислотой различной концентрации металлы, стоящие в

ряду электрохимического напряжения до водорода, реагируют с образованием соответствующего хлорида и выделением водорода при обычных условиях.

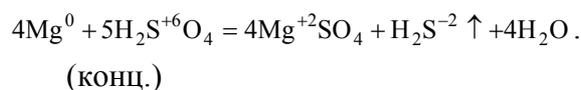
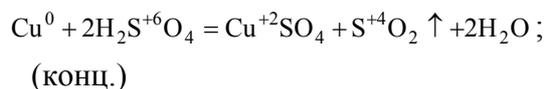
Аналогично эти металлы, кроме свинца, реагируют и с разбавленной серной кислотой, образуя сульфаты:



Концентрированная серная кислота не реагирует с Au и Pt, а также пассивирует при обычных условиях Cr, Fe, Co. С остальными металлами реакция протекает с образованием соответствующего сульфата и одного из продуктов восстановления серной кислоты:



Например:



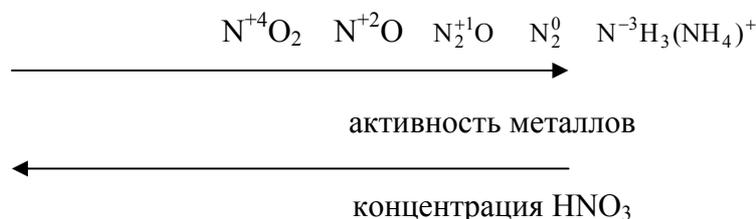
Ещё более сложные закономерности наблюдаются при взаимодействии азотной кислоты с металлами. Продукты восстановления азотной кислоты определяются не только активностью металла, но и концентрацией самой кислоты.

Концентрированная азотная кислота не реагирует с Au, Pt, Ir, Ta, Rh.

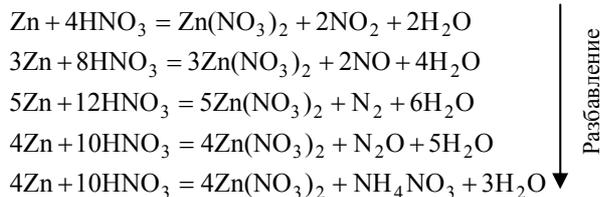
При обычных условиях концентрированная азотная кислота пассивирует Al, Cr, Fe, Co, Ni, но вступает с ними в реакцию при нагревании:



В общем виде взаимодействие HNO_3 с металлами можно представить схемой

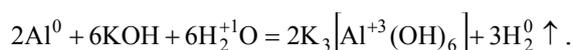


Например:

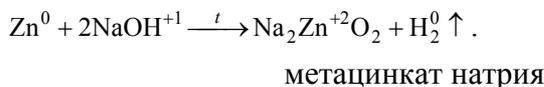


Металлы могут реагировать с водными растворами солей, вытесняя менее активные металлы. Обычно говорят, что каждый металл в ряду стандартных электродных потенциалов обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей. Однако это не означает, что вытеснение будет обязательно происходить во всех случаях. Так, например, алюминий вытесняет медь из раствора CuCl_2 , но практически не вытесняет её из раствора CuSO_4 . Это объясняется тем, что хлорид-ионы Cl^- намного быстрее разрушают поверхностную плёнку на алюминии по сравнению с сульфат-ионами SO_4^{2-} .

Амфотерные металлы способны реагировать со щелочами, например, алюминий растворяется в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием алюминатов:



При сплавлении со щелочами образуются метасоединения:



1.4. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Только небольшое число металлов (Cu, Hg, Ag, Pt, Au) встречается в природе в самородном виде. Большинство же находится в форме минералов. Среди наиболее распространённых природных соединений металлов – оксиды, сульфиды, карбонаты, силикаты, сульфаты.

Минералы и горные породы, содержащие металлы или их соединения и пригодные для промышленного получения металлов, называются **рудами**. Если руды содержат соединения двух или нескольких металлов, то они называются полиметаллическими (например, медно-цинковые, свинцово-серебряные и др.)

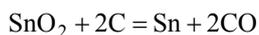
Наука о промышленных способах получения металлов из руд и соответствующая отрасль промышленности называются металлургия.

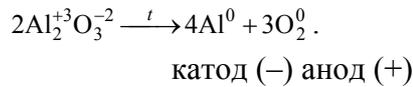
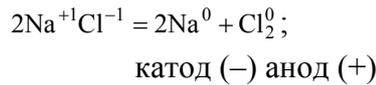
Суть металлургии – это процесс восстановления металлов. Выбор конкретного способа зависит от активности металла, характера восстановителя, технологической целесообразности, экономических и экологических факторов.

Различают пиро-, гидро- и электрометаллургию.

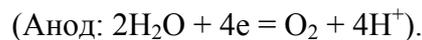
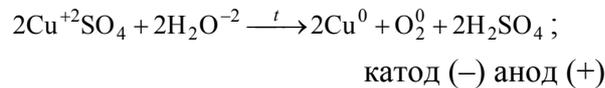
Пирометаллургия (процесс протекает при высокой температуре) в зависимости от вида восстановителя подразделяется на:

а) карботермию (восстановители C и CO)





Электролиз растворов:



1.5. ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ С РЕШЕНИЕМ

Пример 1. Предложите способ разделения смеси металлов: барий, цинк, хром, серебро. Напишите уравнения соответствующих реакций. Укажите условия их протекания.

Ответ: Порядок действия следующий:

- а) Добавить воду, барий растворяется.
- б) На оставшиеся металлы подействовать раствором щёлочи, растворяется цинк.
- в) На хром и серебро подействовать холодной концентрированной азотной кислотой, растворится серебро.

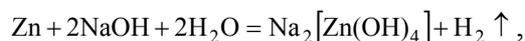
Металлы можно выделить из полученных растворов:

- а) бария – раствор нейтрализовать соляной кислотой, выпарить BaCl_2 и провести его электролиз;
- б) цинка – пропустить через раствор углекислый газ до прекращения выпадения осадка. Осадок отфильтровать, прокалить, оксид цинка восстановить водородом.

Пример 2. Смесь железа и цинка обработали избытком раствора щёлочи. При этом выделилось 5,6 л (н. у.) газа. При обработке этой же смеси металлов избытком раствора соляной кислоты выделилось 6,72 л (н. у.) газа. Определить массу исходной смеси металлов.

Ответ. Необходимо написать уравнения реакций и по ним провести расчёт.

- а) Определим массу цинка в смеси:

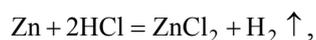


$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{5,6 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,25 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{Zn}) = 0,25 \text{ моль};$$

$$m(\text{Zn}) = n \times M = 0,25 \text{ моль} \times 65 \text{ г/моль} = 16,25 \text{ г}.$$

- б) Определим объём водорода, выделившийся при растворении цинка в соляной кислоте:



$$n(\text{Zn}) = n(\text{H}_2) = 0,25 \text{ моль};$$

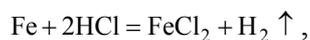
$$V(\text{H}_2) = n \times V_m = 0,25 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 5,6 \text{ л}.$$

в) Соответственно объём и количество водорода, выделившееся при взаимодействии железа с соляной кислотой:

$$V_0(\text{H}_2) = 6,72 \text{ л} - 5,6 \text{ л} = 1,12 \text{ л},$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{1,12 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,05 \text{ моль}.$$

г) Определим количество и массу вступившего в реакцию железа:



$$n(\text{H}_2) = n(\text{Fe}) = 0,05 \text{ моль},$$

$$m(\text{Fe}) = 0,05 \text{ моль} \times 56 \text{ г/моль} = 2,8 \text{ г}.$$

д) Определим массу исходной смеси:

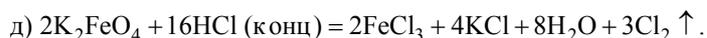
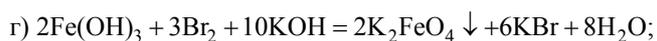
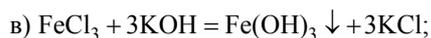
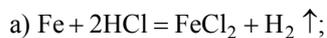
$$m(\text{Fe}) + m(\text{Zn}) = 2,8 \text{ г} + 16,25 \text{ г} = 19,05 \text{ г}.$$

Ответ: 19,05 г.

Пример 3. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



Ответ. Схему описывают следующие уравнения реакции:



2. ОБЩИЙ ОБЗОР НЕМЕТАЛЛОВ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Атомы элементов-неметаллов имеют сравнительно маленькие радиусы. Число валентных электронов у них составляет четыре и более (кроме водорода и бора).

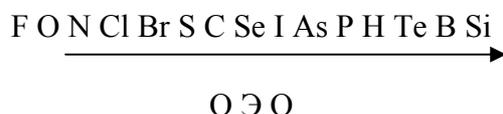
Для элементов-неметаллов наблюдаются следующие изменения свойств в периоде:

- заряд ядра увеличивается;
- радиус атомов уменьшается;
- число электронов на внешнем слое увеличивается;
- энергия ионизации возрастает;
- электроотрицательность увеличивается;
- окислительные свойства усиливаются;
- неметаллические свойства усиливаются.

В главных подгруппах также существуют определённые зависимости:

- заряд ядра увеличивается;
- радиус атома увеличивается;
- число электронов на внешнем энергетическом уровне не изменяется;
- электроотрицательность уменьшается;
- окислительные свойства уменьшаются;
- энергия ионизации уменьшается;
- металлические свойства усиливаются.

По уменьшению значения относительной электроотрицательности элементы-неметаллы можно расположить в следующий ряд:



Окислительные свойства неметаллов увеличиваются в следующем порядке:



Таким образом, по сравнению с металлами, неметаллы характеризуются значительно большей величиной электроотрицательности, которая служит мерой неметаллическости. У неметаллов преобладают окислительные свойства.

2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По агрегатному состоянию неметаллы могут быть газообразными, жидкими и твёрдыми веществами. К газам относятся: водород, азот, кислород, хлор, фтор и благородные газы. Бром – жидкость, остальные неметаллы – твердые вещества.

Неметаллам соответствуют простые вещества как атомного, так и молекулярного строения. В последних химическая связь имеет ковалентный неполярный характер.

Простые вещества

<u>молекулярного строения</u>	<u>атомного строения</u>
H ₂ , N ₂ , O ₂ , F ₂ , Cl ₂ , O ₃ – газы I ₂ , P ₄ , S ₈ – твёрдые; Br ₂ – жидкость;	C, B, Si, Se, Te – твёрдые, имеют высокую $t_{пл}^0$ и $t_{кип}^0$

Общее – летучие, в твёрдом состоянии легкоплавкие. Наименьшую $t_{пл}^0$ имеют простые вещества s- и p-элементов VIII группы (благородные газы).

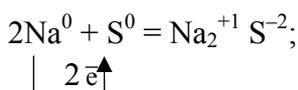
Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам, так называемые, **аллотропные модификации**. Способность элемента к аллотропии обусловлена строением атома и вызывается двумя причинами: а) различным числом атомов в молекуле (например, кислород – O₂ и озон – O₃); б) образованием различных кристаллических форм (например, алмаз, графит, карбин, фуллерен). Аллотропия присуща следующим неметаллам: C, Si, P, As, O, S, Se и Te.

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

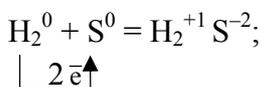
В отличие от металлов, неметаллы могут выступать в химических реакциях и как восстановители, и как окислители. При этом характер изменения восстановительной и окислительной активности простых веществ в группах и подгруппах существенно зависит от природы партнёра по реакции и условий осуществления реакции. Обычно в главных подгруппах проявляется общая тенденция: с увеличением порядкового номера элемента окислительные свойства неметаллов ослабевают.

Рассмотрим типичные примеры реакций, в которых неметаллы-окислители:

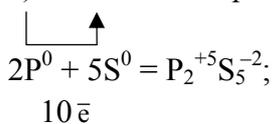
а) с металлами:



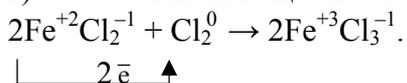
б) с водородом:



в) с менее электроотрицательным неметаллом:

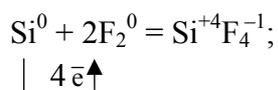


г) со сложными веществами:

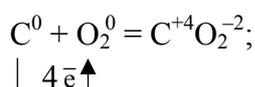


Неметаллы-восстановители:

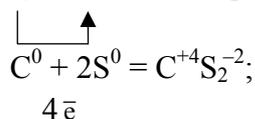
а) с фтором:



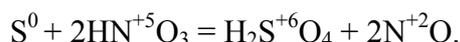
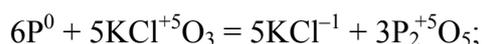
б) с кислородом:



в) с более электроотрицательным неметаллом:



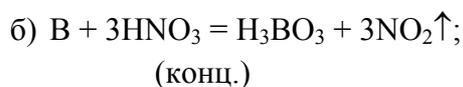
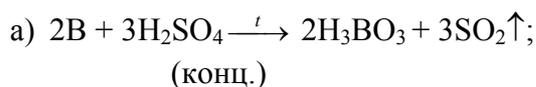
г) со сложными веществами:



Взаимодействие неметаллов со сложными веществами весьма разнообразно, и результат реакций определяется характером неметалла.

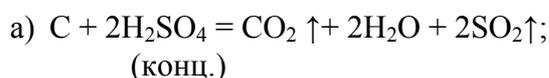
Бор

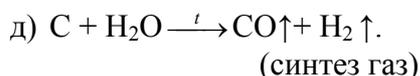
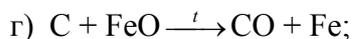
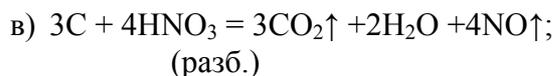
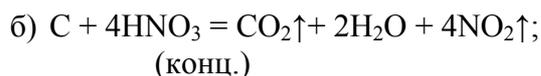
Бор реагирует с кислотами-окислителями и щёлочью:



Углерод

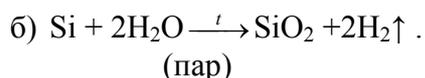
Углерод также способен реагировать с кислотами-окислителями. При высокой температуре с его участием протекают реакции карботермии, имеющие большое практическое применение при получении металлов, и взаимодействие с парами воды, в результате чего получается синтез – газ, широко применяемый в органическом синтезе:





Кремний

Диагональное сходство в периодической системе элементов объясняет возможность растворения кремния, как и бора, в щёлочах, а нахождение в одной группе с углеродом – возможность взаимодействия с парами воды:

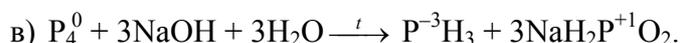
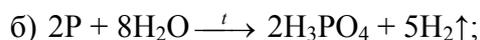


Но в отличие и от углерода, и от бора, кремний не реагирует с кислотами, растворяясь только в смеси плавиковой и азотной кислот благодаря комплексообразованию:



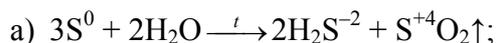
Фосфор

Фосфор реагирует с концентрированной азотной кислотой, при сильном нагревании – с водой, а белый фосфор с концентрированным раствором щёлочи вступает в реакцию диспропорционирования:



Сера

Сера в реакциях со сложными веществами также склонна к диспропорционированию:



2.4. ВАЖНЕЙШИЕ БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

2.4.1. Общая характеристика свойств бинарных соединений

По типу химической связи бинарные соединения могут быть ионными, ковалентными и со смешанным типом связи.

В соответствии с закономерным развитием электронных структур атомов характер химической связи (а следовательно, структуры и свойств) однотипных соединений в периодах и группах периодической системы изменяется закономерно. На примере бинарных соединений элементов второго периода можно показать, что для любого из приведённых соединений степень полярности химической связи от II к VII группе постепенно уменьшается:

Элемент/соединение	B	C	N	O	F
Фториды ОЭО	BF ₃ 2-4	CF ₄ 2,5-4	NF ₃ 3-4	OF ₂ 3,5-4	F ₂ 4-4
Оксиды ОЭО	B ₂ O ₃ 2-3,5	CO ₂ 2,5- 3,5	N ₂ O ₅ 3-3,5	O ₂ 3,5- 3,5	—
Нитриды ОЭО	BN 2-3	C ₃ N ₄ 2,5- 3,0	N ₂ 3,0- 3,0	—	—

Таким образом, тип связи во фторидах меняется от сильно полярной до неполярной ковалентной.

Об изменении типа химической связи в ряду оксидов можно также судить по значениям эффективных зарядов кислорода в соединениях:

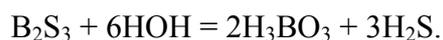
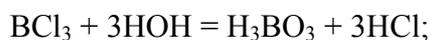
Соединение/характеристика	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅
Эффективный заряд на атоме кислорода	0,24	0,11	0,05
Химическая природа оксида	Слабо-кислотный	Средне-кислотный	Сильно-кислотный

По мере уменьшения отрицательного эффективного заряда атома кислорода ослабевают основные и нарастают кислотные свойства оксидов.

Для характеристики стабильности бинарных соединений можно использовать энергии Гиббса их образования, значения которых в пределах каждого периода по мере роста атомного номера элемента Δ становится все менее отрицательным. Следовательно, стабильность хлоридов в том же направлении уменьшается.

Примерно такой же характер изменения ΔG (в расчёте на один моль атомов электроотрицательного элемента) имеет место в случае остальных галогенидов: фториды, хлориды устойчивее бромидов. В свою очередь, бромиды устойчивее нитридов и сульфидов.

Соединения одноподобных элементов проявляют общность свойств в различных реакциях, например, гидролиз бинарных соединений неметаллов протекает необратимо с образованием кислот:



2.4.2. Соединения с водородом

При взаимодействии водорода с неметаллами могут образовываться вещества как с полярными ковалентными связями (H_2O , HCl , NH_3), так и с неполярными ковалентными связями (PH_3 , H_2Te). Все они, кроме воды, газы.

Изменение свойств водородных соединений неметаллов можно представить следующей схемой:

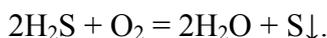
Период	Группа				
	III	IV	V	VI	VII
	← Усиление основных свойств →				
	BH_3 *		NH_3		HF
2	борин	CH_4 ** метан	аммиак	H_2O вода	фтороводород
		SiH_4 *	PH_3		HCl
3		силан	фосфин	H_2S сероводород	хлороводород
				H_2Se	HBr
4			арсин	селеноводород	бромоводород
				H_2Te	HI
5				теллуриод	йодоводород
				→ Усиление кислотных свойств ←	

* неустойчивый,

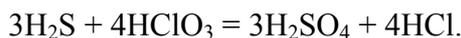
** безразличный.

Водородные соединения галогенов, серы, селена и теллура образуют такой же формулы кислоты: HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se, H₂Te.

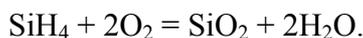
Сильным восстановителем является сероводородная кислота. В растворе окисляется кислородом воздуха с выделением серы:



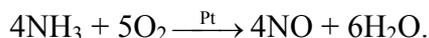
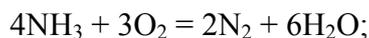
Сероводород также реагирует со многими другими окислителями:



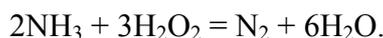
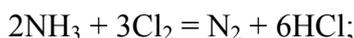
Кислотный характер свойственен силану SiH₄. Он реагирует с щелочами и другими основными соединениями. Воспламеняется на воздухе и сгорает с выделением большого количества теплоты:



Аммиак горит в кислороде с образованием азота, а в присутствии катализатора окисляется до NO:



Аммиак – сильный восстановитель. При нагревании с хлором, бромом, пероксидом водорода образуется свободный азот:

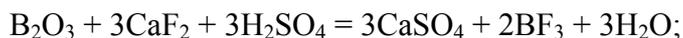


2.4.3. Другие бинарные соединения

Галогениды

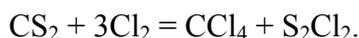
При нагревании бора с галогенами получают галогениды BHal₃; BF₃ образуется даже при комнатной *t* °.

Галогениды BF₃ и BCl₃ более удобно получать при нагревании по реакциям:



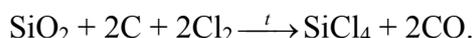
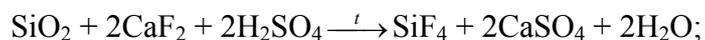
Углерод образует много соединений с галогенами, простейшие из них имеют состав CHal₄. Только фторид CF₄ получается при непосредственном взаимодействии углерода и фтора, с другими галогенами углерод не реагирует.

Для получения CCl_4 используют реакцию



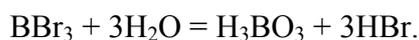
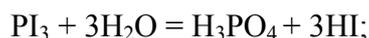
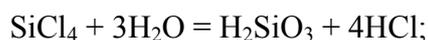
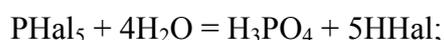
Кремний легко реагирует с галогенами, образуя галогениды SiHal_4 .

Наибольшее практическое значение имеют SiF_4 и SiCl_4 , их получают по реакциям:

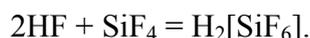


Фосфор очень активно взаимодействует с галогенами. При избытке фосфора образуются тригалогениды фосфора PHal_3 , при избытке галогенов – пентагалогениды фосфора PHal_5 . Йодид PI_5 не образуется из-за пространственных затруднений.

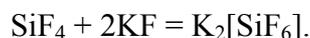
Только галогениды углерода при комнатной температуре не реагируют с водой. Остальные галогениды носят кислотный характер и необратимо гидролизуются с образованием кислот:



Фторид кремния гидролизуеться с образованием комплекса:

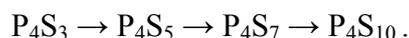


Кислотный характер галогенидов может подтвердить их взаимодействие с жидким аммиаком или фторидами:



Сульфиды

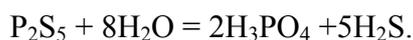
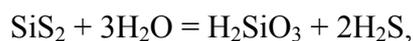
Металлы и неметаллы, реагируя с серой, образуют сульфиды. Фосфор активно реагирует с серой при слабом нагревании. В зависимости от соотношения количеств фосфора и серы образуются сульфиды фосфора различного состава:



Эти вещества воспламеняются и сторают с образованием SO_2 и P_4O_{10} .

При нагревании кремния с серой получается дисульфид SiS_2 . Это твёрдое вещество, структура его образована цепями из тетраэдров SiS_4 , связанных общими рёбрами.

Сульфиды неметаллов имеют кислотный характер и обычно гидролизуются необратимо с образованием соответствующих кислот:

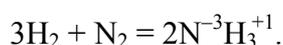
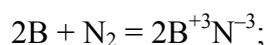
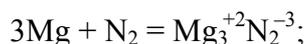


Они могут взаимодействовать с основными сульфидами:

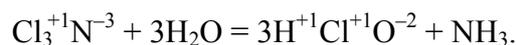


Нитриды

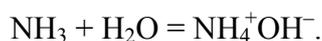
При высокой температуре азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды:



Они могут иметь кислотный характер: Si_3N_4 ; P_3N_5 ; S_4N_4 ; Cl_3N . Некоторые из них легко гидролизуются:

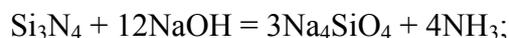


Наиболее важный нитрид – аммиак – имеет явно выраженный основной характер при растворении в воде образует раствор гидроксида аммония:



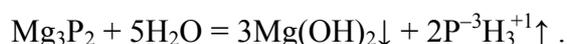
Нитриды, в которых связь близка к ковалентной (BN , Si_3N_4 и др.), устойчивы к действию воды, а также кислот при комнатной t° .

Большинство нитридов – твёрдые, полимерные вещества: BN , Si_3N_4 , PN_4 , P_3N_5 . Они химически устойчивы. Так, нитрид кремния очень медленно реагирует с расплавом NaOH и с HF в горячем концентрированном растворе:

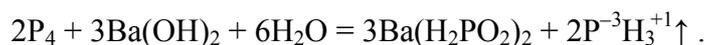


Фосфиды

При сильном нагревании фосфор взаимодействует с металлами, в результате получают фосфиды. Наиболее активные металлы образуют солеподобные фосфиды, которые реагируют с водой с образованием фосфида водорода (фосфина) и гидроксида металла:



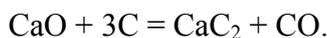
Фосфин можно получить также при диспропорционировании фосфора в щелочной среде при нагревании:



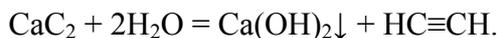
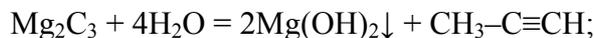
Фосфин – газ с неприятным запахом гнилой рыбы, мало растворим в воде и, в отличие от NH_3 , не реагирует с ней. Очень ядовит. С сильными кислотами образует соли фосфония значительно менее устойчивые, чем соли аммония. Фосфин – энергичный восстановитель, на воздухе он окисляется, конечный продукт окисления – фосфорная кислота H_3PO_4 . Многие фосфины d-элементов имеют нестехиометрический состав, они обычно не разлагаются водой, являются полупроводниками.

Карбиды

Из карбидов металлов наибольшее значение имеют карбиды элементов подгруппы ПА. Их получают в электропечах при взаимодействии оксидов с углём, например:



Металлы II А группы образуют карбиды различного состава и строения: Be_2C ; Mg_2C_3 ; BeC_2 ; MgC_2 ; CaC_2 ; SrC_2 ; BaC_2 . Карбиды необратимо гидролизуются:



Аналогично карбид бериллия гидролизуеться и карбид алюминия:

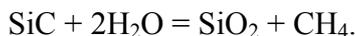
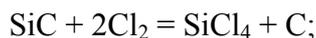


Таким образом, карбид Be_2C – производное метана (в этом бериллий сходен с алюминием), Mg_2C_3 можно рассматривать как производное пропина, CaC_2 – ацетилена. Кристаллическая решётка CaC_2 аналогична решётке $NaCl$: в её узлах попеременно расположены атомы кальция и группы C_2 .

Карбид кремния SiC (карборунд) в больших количествах получают в электропечах при $t \approx 2300\text{ }^\circ C$: $C + SiO_2 = 2CO + SiC$.

Карборунд – твёрдое, тугоплавкое вещество. Его кристаллическая решётка аналогична решётке алмаза. Так как связь $Si-C$ слабее, чем $C-C$, то карборунд имеет меньшую твёрдость, чем алмаз. Он является полупроводником.

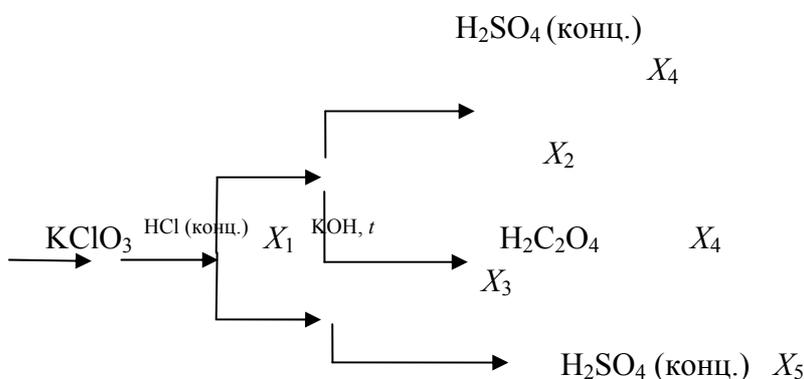
Карборунд интенсивно реагирует с расплавленными щёлочами в присутствии окислителей, выше $600\text{ }^\circ C$ – реагирует с хлором, выше $1300\text{ }^\circ C$ – подвергается высокотемпературному гидролизу:



Ковалентный карбид бора B_4C – полимерное вещество. Характеризуется высокой твёрдостью, тугоплавкостью и химической инертностью.

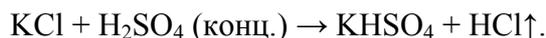
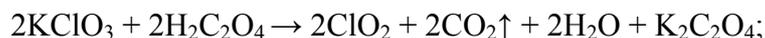
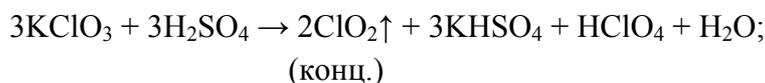
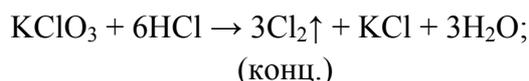
2.5. ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ С РЕШЕНИЯМИ

Пример 1. Напишите уравнения реакций следующих превращений (число стадий должно быть минимальное):



где X_i – вещества, содержащие хлор.

Ответ: превращения осуществляются по следующим реакциям:

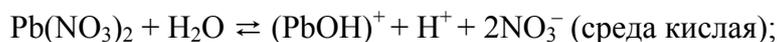
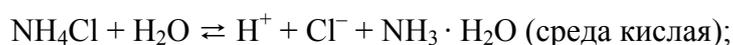


Пример 2. В четырёх пробирках находятся сухие соли CaCO_3 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S . Используя минимальное число реагентов, проведите идентификацию каждого вещества. Напишите уравнения предложенных вами реакций.

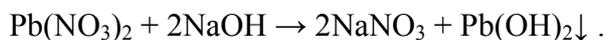
Ответ: для идентификации солей растворим их в воде и определим реакцию среды, а также проведём их реакции с растворами NaOH и H_2SO_4 :

Реактив	H ₂ O	NaOH(p)	H ₂ SO ₄ (p)
CaCO ₃	В воде не растворим	–	Белый осадок и бесцветный газ
NH ₄ Cl	pH < 7	Бесцветный газ с резким запахом	–
Pb(NO ₃) ₂	pH < 7	Белый осадок	–
Na ₂ S	pH > 7	–	–

В результате гидролиза среда растворов солей различна:



К пробам веществ, растворы которых имеют кислую среду, добавляем раствор NaOH:

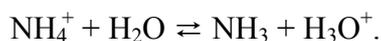


К нерастворимой в воде соли CaCO₃ добавляем раствор серной кислоты:



Пример 3. Определите pH 0,01 М раствора NH₄Cl, если K_д(NH₃ · H₂O) = 1,8 · 10⁻⁵.

Ответ: Записываем уравнение кислотно-основного равновесия иона аммония в воде:



Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому расчёт проводим по формулам:

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-9}} = 0,56 \cdot 10^{-9},$$

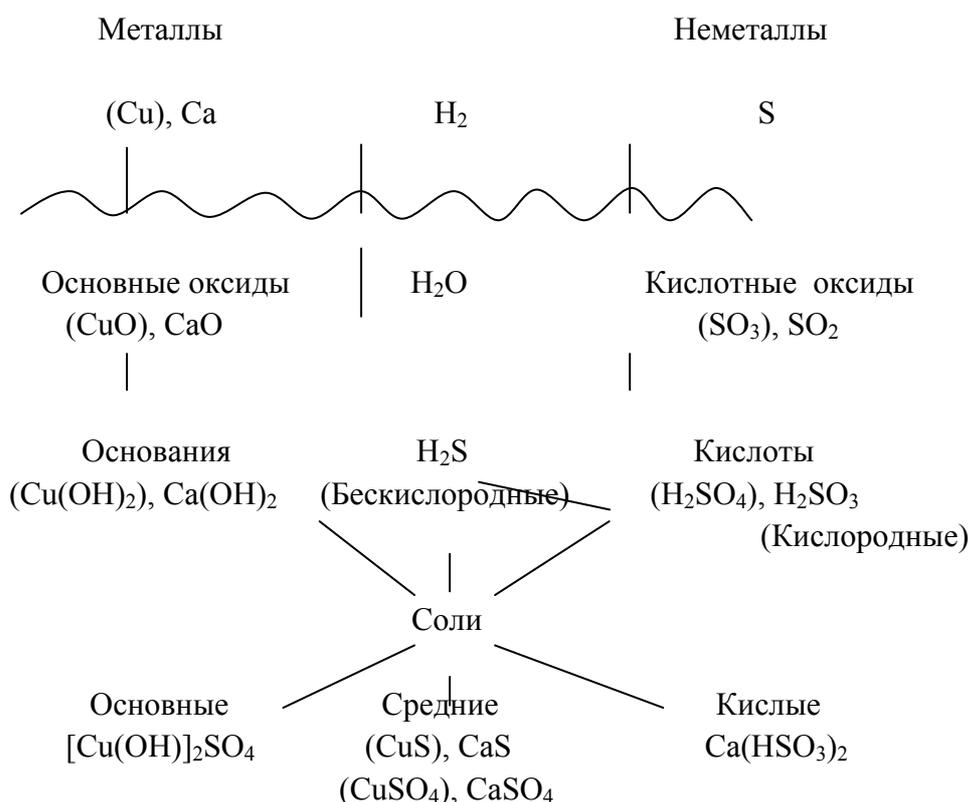
где K_r – константа гидролиза.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_r \cdot C_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{0,56 \cdot 10^{-9} \cdot 0,01} = 2,37 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2,37 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0,37 = 5,63.$$

3. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Генетическую связь неорганических соединений можно представить следующей схемой:



В верхней части схемы помещены две группы простых веществ – металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов, в то же время до заполнения электронного слоя оболочки ближайшего инертного газа – гелия – ему недостаёт также одного электрона, что роднит его с галогенами.

Волнистая черта, отделяющая простые вещества от сложных, символизирует, что пересечение этой границы, т.е. любая реакция простых веществ со сложными, будет обязательно затрагивать валентные оболочки атомов в простых веществах, следовательно, любая реакция с участием простых веществ будет окислительно-восстановительной.

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения – основные оксиды и основания, в правой части схемы помещены соединения, типичные для неметаллов, – кислотные оксиды и кислоты. Водород, помещённый в верхней части схемы, даёт очень специфический, идеально *амфотерный оксид* – воду, которая в комбинации с основными оксидами даёт основания, а с кислотами – кислоты. Водород в сочетании с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней части схемы помещены соли, которые, с одной стороны, отвечают соединению металла с неметаллом, а с другой – комбинации основного оксида с кислотным.

Приведённая схема до некоторой степени отражает и возможности протекания химических реакций – как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие к разным половинам схемы. Так, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами, кислотами и кислыми солями; кислоты реагируют с металлами, основными оксидами, основаниями, основными и средними солями. Конечно, схема не отражает все возможные реакции между неорганическими веществами, но она отражает основные типы реакций.

Необходимо отметить, что деление элементов на металлы и неметаллы весьма относительно и можно привести многочисленные доказательства этого факта. Молекулы щелочных металлов в газообразном состоянии двухатомны и имеют ковалентную связь в молекуле.

Металлические признаки присущи графиту, кремнию, йоду, существует "металлический" водород. Твёрдый водород кристаллизуется в гексагональной решётке, в узлах которой расположены молекулы H_2 , связанные слабыми межмолекулярными силами.

Относительность деления элементов на металлы и неметаллы просматривается довольно ясно и на уровне атомов. У металлов побочных подгрупп IV – VIII групп, к примеру, число внешних электронов, как у типичных металлов, равно 1-2. В то же время по числу валентных электронов, в качестве которых могут выступать и электроны предвнешнего уровня, эти элементы сближаются с неметаллами соответствующих групп.

Электронная конфигурация водорода и бора характерна для металлов, а они проявляют неметаллические свойства. С другой стороны, вещества, проявляющие металлические свойства (например, сурьма, висмут, полоний), имеют электронную конфигурацию, характерную для неметаллов.

Сравнение свойств металлов и неметаллов представлено в таблице.

Сравнение свойств металлов и неметаллов

Признаки сравнения	Химические элементы		Фактические доказательства относительности признака
	металлы	неметаллы	
1. Особенности строения атомов	а) 1 – 3 \bar{e} на внешнем слое; б) большой атомный радиус; в) $OЭО < 2$	а) 4 и более \bar{e} на внешнем слое; б) небольшой атомный радиус; в) $OЭО > 2$	Sb и Bi; Po; B; Pb и Sn
2. Химическая связь	Металлическая	Ковалентная	Ковалентные связи у некоторых металлов, например у Ge
3. Кристаллические решетки	Металлические	Атомные и молекулярные	"Металлический" водород и серое олово
4. Физические свойства	Твёрдые (кроме ртути), ковкие, пластичные, электро- и теплопроводные, имеют металлический блеск, обладают свойством металлического звона и т.д.	Твёрдые, жидкий бром, газообразные, хрупкие, не проводят электрический ток или полупроводники, большинство не имеют металлического блеска, не обладают металлическим звоном	Графит, кремний, йод, споры химиков по германию
5. Химические свойства	Только восстановители	И окислители, и восстановители в зависимости от положения в ряду в $OЭО$	Водородтермия
6. Сравнительная химическая активность	Характеризуется электрохимическим рядом напряжений металлов для реакций в водных растворах	Характеризуется рядом относительной электроотрицательности ($OЭО$)	Ряд напряжений – это характеристика металлов – простых веществ, а ряд $OЭО$ – характеристика атомов
7. Соединения: а) оксиды; б) гидроксиды	а) основные; б) основания	а) кислотные; б) кислоты	Амфотерные оксиды и гидроксиды, кислотные оксиды и гидроксиды у металлов с большим значением степени окисления

4. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. ВОДОРОД

Название элемента H (Hydrogenium) происходит от греческого "гидюр" – вода и "геннас" – рожаю. Оно переключается с термином "водотвор" – один из вариантов русского названия водорода в книгах по химии начала XIX века. Впервые водород описан англичанином Кэвэндишем в 1766 г.

Это один из самых распространённых элементов на Земле. В природе он встречается как в чистом виде (в небольших количествах), так и в многочисленных соединениях, входящих в состав живой и неживой природы. Водород является господствующим элементом во вселенной; в атмосфере самых горячих звёзд находится атомарный водород. Каждую секунду Солнце излучает в космическое пространство энергию, эквивалентную примерно 4 000 000 т массы. Энергия рождается в ходе процесса



сопровождающегося выделением 26,7 МэВ.

4.1.1. Получение

В лаборатории H_2 обычно получают взаимодействием Zn с растворами HCl или H_2SO_4 ; можно воспользоваться и другими реакциями, например:



Источником промышленного H_2 является взаимодействие CO, CH_4 и C с H_2O , коксовый газ, из которого H_2 извлекают глубоким охлаждением, газообразные продукты нефтепереработки, а при дешевой электроэнергии – электролиз воды, при этом получается водород высокой чистоты.

При нагревании в присутствии катализатора смеси природного газа, воздуха и водяного пара происходят реакции: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$; $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$. Эти процессы называют пароводяной и кислородной конверсией метана. Далее каталитически окисляют CO водяным паром (конверсия оксида углерода): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (t^\circ) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Катализатором является Fe_2O_3 с активирующими добавками (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O и др.). Образовавшийся CO_2 удаляют промывкой газовой смеси водой под давлением, а затем поглощением растворами щелочей. Источником CO для получения H_2 конверсией служат также генераторный ($\text{CO} + \text{N}_2$) и водяной ($\text{CO} + \text{H}_2$) газы. Если пропускать через нагретый уголь водяной пар, то образуется смесь CO с H_2 (водяной газ): $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

4.1.2. Особенности элемента водорода

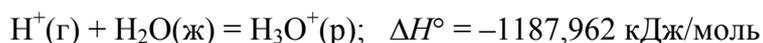
Водород – единственный элемент, в атоме которого валентный электрон находится под непосредственным влиянием поля ядра. В соответствии с электронной конфигурацией H^0 возможны процессы, обусловленные сдвигом его электрона к более электроотрицательному атому и, наоборот, со смещением электрона от менее электроотрицательного атома к атому водорода (стремление образовать замкнутую оболочку $1s^2$). Для H характерны степени окис-

ления: $-1, 0, +1$, т.е. он может вести себя и аналогично элементам IA-подгруппы, и подобно элементам VIIA-подгруппы.

С первыми его объединяет сходство спектров испускания, тенденция к образованию $H^+(p)$ (отсюда восстановительная активность, в частности, склонность вытеснять неактивные металлы из различных соединений, в том числе – под давлением – из растворов их солей), а также способность взаимодействовать с неметаллами.

Со вторыми его связывает гораздо большее число признаков: газообразное состояние (при обычных условиях), двухатомность молекулы, ковалентность связи в молекуле H_2 , наличие в большинстве соединений полярных связей (например, в HCl , в отличие от $NaCl$), неэлектропроводность (как и в газообразном, так и в жидком и твёрдом состояниях), близость энергий ионизации I_H к I_G (исключением является F), в то время как $I_{Me} \ll I_H$. К перечисленным признакам можно прибавить и другие, в частности, сходство гидридов с галогенидами, закономерное изменение свойств в ряду $H-At$.

Сказанное не означает вовсе подобия H_2 и G_2 ; речь идёт лишь о неполной аналогии. Нельзя забывать об уникальности H_2 , обусловленной его особенностью – положением водорода в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, и ничтожными габаритами атома, и тем, что линейные размеры безэлектронного протона в 100 000 раз меньше размеров атома H ; отсюда – колоссальная энергия гидратации H^+ :



и огромная реакционная способность



(первый процесс показывает отсутствие в водных растворах свободных протонов).

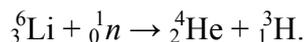
Лёгкость водорода обуславливает высокую скорость его диффузии и большую теплопроводность.

Для водорода известны три изотопа 1H (протий), 2H (дейтерий D) и 3H (тритий T). Протий и дейтерий встречаются в природе, тритий получен искусственно. Обычно различия в свойствах изотопов ничтожно малы, но так как отношение масс у изотопов водорода больше, чем у изотопов других элементов, изотопы водорода химически отличаются.

Содержание дейтерия в природном водороде 0,02 %. Впервые D был получен в виде тяжёлой воды D_2O электролизом природной воды. Разряд H^+ при электролизе происходит значительно быстрее, чем D^+ , поэтому в остатке после разложения электролизом большого количества воды концентрируется D_2O . Дейтерий получают ректификацией жидкого водорода.

Тяжёлая вода D_2O по физико-химическим свойствам отличается от H_2O : $t_{пл} = 3,82 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 101,42 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность $1,105 \text{ г/см}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Тритий синтезируют, действуя на литий нейтронами:



Тритий радиоактивен, подвергается β -распаду: ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + e^-$. Период полураспада трития составляет 12 лет.

Различная ориентация ядерных спинов в молекуле H_2 обуславливает существование двух аллотропных модификаций: ортоводород ($t_{пл} = -259,20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -252,76 \text{ }^\circ\text{C}$) – ядерные спины направлены одинаково и параводород ($t_{пл} = -259,32 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -252,89 \text{ }^\circ\text{C}$) – ядерные спины

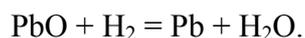
противоположны друг другу. При комнатной температуре водород представляет равновесную смесь орто- (~ 75 %) и пара-форм (~ 25 %).

Квантово-механический расчёт показал, что при очень высоком давлении водород должен переходить в металлическое состояние и в 1975 г. академиком Л.Ф. Верещагиным с сотрудниками был получен металлический водород (при давлении 300 ГПа и 4,2 К). При высоком давлении (свыше 10 000 МПа предполагается фазовый переход с образованием атомной структуры. В узлах такой кристаллической решётки находятся протоны, а электроны становятся общими для всего кристалла. Появляется возможность металлической проводимости. Теоретически предсказывается возможность сверхпроводимости "металлического водорода".

Его характерная особенность – хорошо растворяться в некоторых металлах (особенно в Ni, Pt, Pd). При этом происходит распад молекул H₂ на атомы и ионизация атомов. Образуются твёрдые фазы с металлической проводимостью, содержащие H⁺, а электроны атомов H, подобно валентным электронам металла, делокализованы.

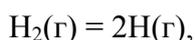
4.1.3. Химические свойства

При нагревании водород восстанавливает оксиды многих металлов, например:



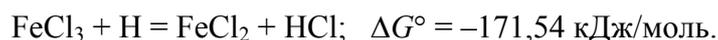
Атомарный водород получают действием на H₂ тихого электрического разряда при пониженном давлении. Он существует около секунды. Эта сравнительная устойчивость обусловлена тем, что двойные столкновения атомов не приводят к образованию молекул H₂, для этого необходимы столкновения трёх атомов, чтобы выделяющаяся энергия при образовании H₂ была сообщена третьему атому.

Водород обладает большой химической активностью, что объясняется значительной экзотермичностью реакции

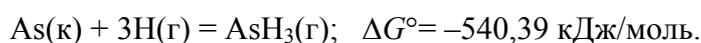


для которой $\Delta G^\circ = -406$ кДж/моль.

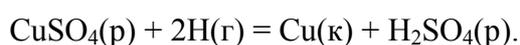
FeCl₃, не реагируя с молекулярным водородом, легко восстанавливается атомарным водородом:



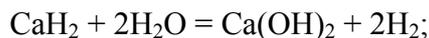
Атомарный водород при обычных условиях соединяется с S, P, As:



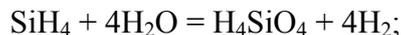
H вытесняет Cu, Pb, Ag из их солей:



личающиеся высокой активностью (сказывается небольшое сродство Н к электрону). Быстро взаимодействует с водой:



2) водородные соединения элементов подгруппы бора и некоторых другие, медленно реагирующие с водой:



3) водородные соединения углерода, Ge, Sn, P, As, Sb, не реагирующие с водой (сказывается электроположительность Н в ЭН_n и в H₂O);

4) NH₃; взаимодействие с H₂O протекает неглубоко, так как знаки эффективных зарядов Н в NH₃ и H₂O совпадают;

5) водородные соединения элементов подгруппы S: в водном растворе являются слабыми кислотами;

6) водородные соединения элементов подгруппы Cl: в водном растворе являются сильными кислотами.

4.1.5. Применение

Водород широко применяется в химической промышленности (синтез NH₃, CH₃OH и других веществ), в пищевой промышленности (для выработки твёрдых жиров), в металлургии для получения железа прямым восстановлением железной руды. Изотопы водорода (дейтерий и тритий) применяются в атомной энергетике.

Жидкий водород используется в ракетной технике как одно из наиболее эффективных реактивных топлив, так как водород обладает наибольшей теплотворной способностью. Атомарный водород применяется при обработке тугоплавких металлов, в атомно-водородных горелках, для восстановления органических соединений. Гидриды легких металлов применяют как компонент ракетного топлива.

Тяжёлая вода – замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Дейтерий применяют в научных исследованиях. В дейтериево-тритиевой смеси проводят управляемую термоядерную реакцию, которая является могучим источником энергии. Разрабатываются варианты "водородной энергетики", в которой водород используется как топливо для автотранспорта и в авиации. При этом атмосфера остаётся чистой, так как при сгорании водорода образуется только вода.

4.2. ФТОР

Существование фтора F было предсказано французом Ампером в 1810 году. Первоначально этот элемент называли флюорий (лат. fluos – течение; флюорит CaF₂ использовали в качестве плавня при выплавке металлов), а затем по предложению Ампера (1816) стали называть фтором, от греч. "фторос" – разрушение (гибель). Этот термин отражает очень большую реакционную способность F₂, чем объясняется и сравнительно позднее получение свободного фтора – впервые он был выделен лишь в 1886 году французом А. Муассаном путём электролиза безводной плавиковой кислоты в присутствии KF. В земной коре фтор встреча-

ется только в виде соединений (с металлами): в основном это CaF_2 , криолит K_3AlF_6 и фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; в небольшом количестве фториды есть в природных водах, что связано с присутствием в них солей кальция (CaF_2 плохо растворим в воде).

4.2.1. Получение

Получение F_2 основано на окислении F^- в его соединениях. Так как F_2 наиболее сильный химический окислитель, то его получают электролизом. Электролитом служит расплавленный дифторид калия KHF_2 ($\text{KF} \cdot \text{HF}$) при 250°C , насыщенный фтористым водородом (40...41 % HF). Процесс проводят в медных или стальных электролизёрах. Катоды медные или стальные, аноды – графитовые или никелевые (эти материалы электродов не разрушаются фтором при температуре электролиза); соль предварительно обезвоживается, катодное и анодное пространства во избежание взрыва (в результате взаимодействия продуктов электролиза H_2 и F_2) – тщательно изолируют друг от друга.

Аппараты и коммуникации для работы с фтором изготавливают из меди или никеля; никель наиболее стойкий по отношению к фтору металл; он покрывается очень прочной пленкой фторида, предотвращающей дальнейшее взаимодействие.

4.2.2. Особенности элемента фтора

Фтор – светло-жёлтый газ с резким, очень неприятным запахом, $t_{\text{пл}} = -219^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -188^\circ\text{C}$. Фтор и его соединения сильно ядовиты (исключение составляют CF_4 , SF_6 и некоторые другие химически инертные вещества).

Вместе с хлором, бромом и йодом фтор образует семейство галогенов.

Электронное строение атома F таково: $1s^2 2s^2 2p^5$

2s	2p		
↑↓	↑↓	↑↓	↑

Поэтому в соединениях степень окисления равна -1 , т.е. все они, в том числе кислородные соединения, должны называться фторидами. Существование F^+ в соединениях исключено: величина первой энергии ионизации I_{F} (1735 кДж/моль) меньше лишь I_{Ne} и I_{He} . Это означает, что если бы даже удалось получить катион F^+ , – а химическим путём это неосуществимо, так как фтор наиболее электроотрицательный элемент, то при столкновении с любой частицей (кроме атомов He или Ne) он превратился бы в атом F.

Отличие фтора от других галогенов – в невозможности образования в молекуле F_2 донорно-акцепторной связи, так как отсутствуют d-орбитали. Поэтому связь F-F непрочна $E_{\text{F-F}} = 151$ кДж/моль (для сравнения $E_{\text{Cl-Cl}} = 238$ кДж/моль). Отсюда легкость диссоциации молекулы F_2 при сравнительно невысоких температурах, и энергия активации реакций с элементарным фтором обычно невелика. Процессы с участием фтора протекают очень быстро.

Вместе с тем большая энергия связей Э-F ($E_{\text{Э-F}}$), особенно для Э = H (566 кДж/моль) и Si (582 кДж/моль) является следствием малого размера атома F и наибольшей его электроотрицательности. Отсюда и очень высокая химическая активность фтора. Он вытесняет галогены при взаимодействии с галогенидами и т.д.

Большая величина $E_{\text{F-Э}}$ объясняет, почему F^- входит в состав многих прочных комплексов (BF_4^- , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} и т.д.). Большое отрицательное значение ΔG° для образования коорди-

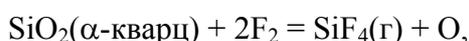
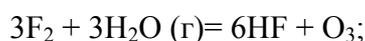
национно насыщенных соединений фтора (SF_6 , CF_4 , перфторалканы) обуславливает их малую реакционную способность.

4.2.3. Химические свойства фтора

Фтор – сильнейший окислитель и по отношению к простым веществам, когда он образует соответствующие фториды [HF , GF_n ($n = 1, 3, 5, 7$), OF_2 , ЭF_3 ($\text{Э} = \text{N}, \text{B}$), ЭF_4 (C, Si), ЭF_5 (P), ЭF_6 ($\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и т.д.], и по отношению к химическим соединениям.

Он энергично реагирует со всеми простыми веществами за исключением O_2 , He , Ne , Ar . Криптон взаимодействует с фтором при электрическом разряде. Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем с образованием XeF_4 , XeF_6 и других фторидов ксенона.

Во фторе горят многие органические соединения и горят даже такие негорючие в обычном понимании вещества, как асбест, вода и песок:

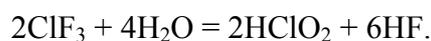


большая энергия связи F-Si ($E_{\text{F-Si}}$) обуславливает течение процесса:

Реакции со фтором водородсодержащих веществ (H_2O , H_2S , NH_3 , B_2H_6 , SiH_4 , AsH_3 и т.д.) сопровождаются образованием HF (сказывается большая величина $E_{\text{F-H}}$); примерами служат процессы

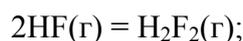


первый из них протекает при высоких температурах ($\Delta S > 0$), второй – при более низких ($\Delta S < 0$). Значительность величины $E_{\text{F-H}}$ объясняет и образование фтористого водорода при гидролизе различных соединений F с другими галогенами:



4.2.4. Соединения фтора

Реакция $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{F}_2 = \text{HF}$ протекает со взрывом ($\Delta G^\circ_{\text{HF}} = -272,544 \text{ кДж/моль}$) даже при низкой температуре и в темноте (в отличие от хлора); при комнатной температуре образуются главным образом димеры H_2F_2 . Большое сродство фтора к водороду проявляется, в частности при очень низких температурах ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$). Энергия водородных связей в H_2F_2 велика – порядка 42 кДж/моль; это и вызывает ассоциацию, чем объясняется отклонение в свойствах фтористого водорода со сравнением с другими галогеноводородами HG , в частности, высокие $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кип}}$ HF. В газообразном и жидком состояниях образуются агрегаты $(\text{HF})_n$, $n = 2 - 6$:



Так как для всех этих процессов $\Delta H^\circ < 0$, то полимеризация происходит тем интенсивнее, чем ниже температура. Средний состав в газообразном состоянии отвечает $(\text{HF})_4$.

Фтористый водород HF – бесцветное вещество, $t_{\text{пл}} = -83^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 19,5^\circ\text{C}$. Очень ядовит. Опасность его в том, что он имеет слабый и не такой резкий, как у HCl, запах. Попадание HF на кожу вызывает тяжелейшее поражение, так как HF растворяет белки и проникает глубоко внутрь тканей.

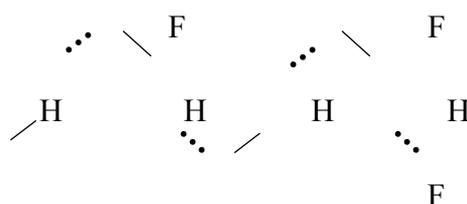
Фтористый водород и его водные растворы (фтористоводородная, или плавиковая кислота) разрушают кварц и стекло:



поэтому их хранят в полиэтиленовой посуде.

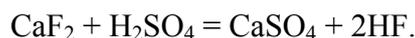
В кристаллическом состоянии HF цепеобразную структуру:

$\angle \text{HFH} = 120^\circ$, $d(\text{F-H}) = 100 \text{ пм}$, $d(\text{F...H}) = 155 \text{ пм}$.

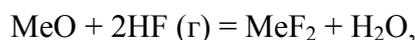


Аналогичные зигзагообразные цепи ($\angle \text{HFH} = 140^\circ$) существуют и в полимерах HF, находящихся в газовой фазе.

Обычно фтористый водород получают по обменной реакции



В сухом виде он не реагирует с большинством металлов и их оксидами, но реакция

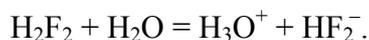


начавшись, протекает самоускоренно, так как возрастает количество H_2O , а последняя с HF даёт фтористоводородную (плавиковую) кислоту.

HF(ж) – сильно ионизирующий растворитель; в ней растворяется вода, многие соли, белки. Растворённые электролиты ведут себя, за исключением HClO₄, как основания:



В водном растворе H₂F₂ происходит взаимодействие

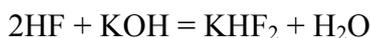


Для процесса $\text{H}_2\text{F}_2(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HF}_2^-(\text{p})$ $K_{298} = 7,2 \cdot 10^{-4}$, в то время как для процесса

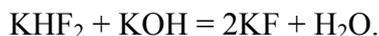


Следовательно, плавиковая кислота является одноосновной кислотой средней силы. Из сопоставления значений приведённых констант равновесия видно стремление HF к образованию иона HF₂⁻, что отражается на химии фтористого водорода, плавиковой кислоты и её солей. Образованный за счёт водородной связи ион HF₂⁻ имеет линейное строение (F...H...F)⁻.

Реакция нейтрализации

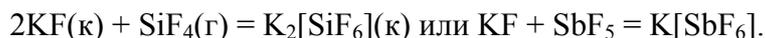


сопровождается образованием не фторидов, а гидрофторидов (бифторидов). Лишь при избытке щёлочи возможно течение процесса



Производные HF – фториды получают, действуя HF на оксиды или гидроксиды или синтезом из фтора и соответствующих элементарных веществ. Большинство фторидов мало растворимо в воде. Хорошо растворимы в воде фториды Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Ag⁺, Sn⁺² и Hg⁺². Фториды элементов высших степеней окисления сильно гидролизуются.

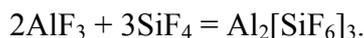
Фториды подразделяют на основные, кислотные и амфотерные. Основными являются фториды элементов IA и IIА-подгрупп. Фториды IIIА-подгруппы – амфотерны. Фториды IVА – VIIА-подгрупп – кислотные. Основные фториды реагируют с кислотными, при этом элемент основного фторида становится катионом, а элемент кислотного фторида входит в состав комплексного аниона, который имеет формулу [ЭF₆]ⁿ⁻, где n = 0...6. Примером может служить донорно-акцепторное взаимодействие



Амфотерные фториды взаимодействуют как с основными



так и с кислотными



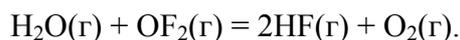
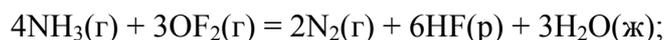
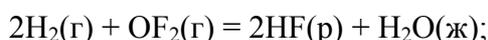
Плави́ковая кислота растворяет многие металлы; исключением являются Cu, Ag, Au, Hg.

Известно несколько соединений фтора с кислородом. Фториды кислорода O_nF_2 ($n = 1 \dots 6$) получают косвенным путём. Наиболее изучены очень ядовитый фтористый кислород OF_2 и пероксид фтора O_2F_2 . OF_2 – единственное соединение кислорода, в котором степень окисления кислорода равна +2; оно получается по реакции

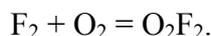


в которой кислород окисляется фтором. OF_2 – светло-жёлтый газ (в жидком состоянии жёлтый), $t_{\text{пл}} = -224 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -145 \text{ }^\circ\text{C}$. Очень реакционноспособный.

OF_2 мало растворим в воде, в отличие от Cl_2O , не взаимодействует с водой; является очень энергичным окислителем за счёт O^{2+} :

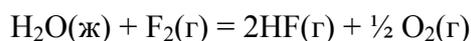


O_2F_2 неустойчив; получается в электрическом разряде при низкой температуре по реакции

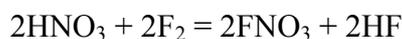


Оксиды O_nF_2 не являются кислотными.

Взаимодействию фтора с водой, кислотами и основаниями отвечают реакции окисления:



(горячая вода в струе фтора сгорает);



и



Триоксифторид азота FNO_3 является сильным окислителем.

4.2.5. Применение

F_2 , смесь $\text{F}_2 + \text{O}_2$, OF_2 , ClF_3 , BrF_5 , FClO_3 применяются в качестве эффективных окислителей реактивных топлив. F_2 используется для фторирования органических соединений, синтеза различных фторагентов, получения фторопластов, в частности, тефлона, образующегося при

полимеризации тетрафторэтилена. Последний не хрупок, отличается небольшой плотностью, низкой влагопроницаемостью, большой термической и химической стойкостью, высокими электроизоляционными характеристиками. На тефлон не действуют щёлочи и кислоты, даже царская водка. Он незаменим для изготовления аппаратуры в производстве особо чистых веществ, применяется в химической, электронной и других отраслях промышленности. Из фторопластов прессуют детали самолетов, машин, станков, части ракетных устройств. В технике используют фторсодержащие смазки.

Плавиковая кислота расходуется для травления стекла и удаления песка с металлического литья, для разложения силикатов в химическом анализе:



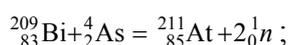
в атомной технике для получения UF_4 , из которого получают металлический уран и UF_6 (с последующим переходом в ^{235}U), а также для получения различных фторидов в технологии редких элементов (Nb, Ta и др.).

Различные фторорганические соединения нашли применение в качестве медицинских препаратов, для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Фторapatит идёт на производство удобрений. В больших количествах производят криолит K_3AlF_6 , используемый при получении алюминия.

4.3. ПОДГРУППА ХЛОРА

4.3.1. Общая характеристика

Хлор открыт шведом Шееле (1774); название происходит от греч. "хлорос" – зелёный (окраска газообразного Cl_2). Бром получил француз А.Ж. Балар (1826); греч. "бромос" – зловоние. Йод открыл француз В. Куртуа (1811); "йодис" – по греч. фиолетовый (пары йода окрашены в малиново-фиолетовый цвет). Астат – радиоактивный элемент; его существование предсказано Д.И. Менделеевым. Астат получен искусственным путём впервые Эмилио Сегре (1940):



его название отвечает греч. "а" – не и "статос" – устойчивый.

Электронная структура атомов

<i>ns</i>	<i>np</i>			<i>nd</i>			
↑↓	↑↓	↑↓	↑				

Причем, $n(\text{Cl}) = 3$, $n(\text{Br}) = 4$ (плюс свободные 4f-орбитали) и $n(\text{I}) = 5$ (плюс свободные 4f- и 5f-орбитали). Для всех элементов возможен переход в возбуждённое состояние, отвечающее степени окисления $W > 0$, в том числе 3 (np^2d – гибридизация), 4,5 (np^3d^2 – гибридизация), 6 и 7 (ns^3d^3 – гибридизация); этим они отличаются от F. Если для последнего единственной ненулевой степенью окисления служит -1 , то для остальных галогенов она лишь наиболее устойчивая.

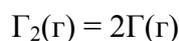
В состоянии $W = -1$ галогены являются только восстановителями, при $W = +7$ – только окислителями. В промежуточных степенях окисления в зависимости от природы реагента (реагентов) и условий течения процесса могут быть и окислителями, и восстановителями.

Прочность связи в молекулах галогенов уменьшается при переходе от Cl_2 к I_2 , но возрастает при переходе от F_2 к Cl_2 ; сказывается возможность образования Cl_2 донорно-акцепторной связи:

3s	3p			3d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑				

					↓	↑↓	↑↓	↑↓
3d					3p			3s

(это же имеет место и для молекул Br_2 , I_2 , At_2 , причём в соответствии с тем, что $r_{\text{Cl}} < r_{\text{Br}} < r_{\text{I}}$, $E_{\text{Cl-Cl}} > E_{\text{Br-Br}} (> E_{\text{F-F}}) > E_{\text{I-I}} > E_{\text{At-At}}$). В согласии с этим неравенством прочность молекул в ряду Cl_2 – Br_2 – I_2 – At_2 падает, их термическая диссоциация требует всё меньших температур, а реакционная способность возрастает. Так, для процессов



$\Delta S > 0$ и $\Delta V > 0$; поэтому изобарное нагревание способствует диссоциации, а изотермическое сжатие препятствует ей.

Так как $E_{\text{Э-Cl}} > E_{\text{Э-Br}} > E_{\text{Э-I}} > E_{\text{Э-At}}$ ($\text{Э} = \text{H}, \text{Me}$), а $E_{\text{O-Cl}} < E_{\text{O-Br}} < E_{\text{O-I}} < E_{\text{O-At}}$, то свободный галоген вытесняет галоген с большей атомной массой из его соединений с водородом или металлом, но галоген с большей атомной массой, наоборот, вытесняет галоген с меньшей атомной массой из его кислородных соединений.

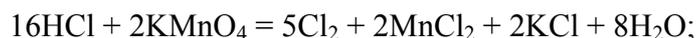
Хлор встречается в земной коре (основном, в виде NaCl , KCl и $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в морской воде (главным образом NaCl); бром является рассеянным элементом. Бром и йод содержатся в морской воде. Йод концентрируется в некоторых водорослях, например, в ламинарии ("морская капуста"), из золы которых его можно получать. Промышленным источником брома и йода служат воды ряда соленых озер и нефтеносных скважин. Встречается йод и в свободном виде (сказывается падение химической активности в ряду Cl_2 – Br_2 – I_2).

Хлор – зеленовато-жёлтый газ с резким запахом, $t_{\text{пл}} = -101$ °С, $t_{\text{кип}} = -34$ °С. Ядовит. Жидкий хлор жёлтый. Бром – красно-бурая тяжёлая жидкость, $t_{\text{пл}} = -7$ °С, $t_{\text{кип}} = 59$ °С. Пар брома имеет красную окраску. Йод – черные, металлически блестящие кристаллы; $t_{\text{пл}} = 114$ °С, $t_{\text{кип}} = 183$ °С. Йод легко возгоняется, пар йода окрашен в красивый фиолетовый цвет. Вдыхание паров йода и особенно брома разрушающе действует на дыхательные пути, что очень опасно.

Хлор и йод необходимы для жизнедеятельности организмов. NaCl содержится в плазме крови, состав которой близок к составу морской воды. HCl – составная часть желудочного сока, йод нужен для функционирования щитовидной железы и других органов.

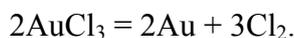
4.3.2. Получение

Наиболее активный галоген подгруппы хлора обычно получают электролизом концентрированного раствора NaCl в качестве одного из продуктов при производстве NaOH , а также при электролизе расплавленных солей в производстве щелочных и щёлочноземельных и некоторых редких металлов. В лабораторных условиях Cl_2 обычно получают окислением $\text{HCl}(\text{р})$ с помощью MnO_2 и KMnO_4 , вместо соляной кислоты можно воспользоваться концентрированными растворами хлоридов, подкисленными концентрированной серной кислотой:



применяются и другие окислители (PbO_2 и др.).

Особо чистый хлор получают нагреванием хлорида золота:



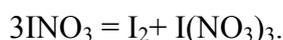
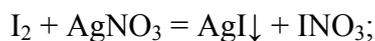
Основным источником промышленного получения Br_2 служит вода некоторых соляных озёр, а также морская вода. После выделения $\sim 75\%$ NaCl из воды её обрабатывают Cl_2 , который вытесняет Br_2 ; последний выдувается потоком воздуха и поглощается железными стружками и FeBr_2 или другими веществами (растворами SO_2 , NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3). Так, при употреблении Na_2CO_3 образуется смесь NaBrO и NaBr ; при её подкислении разбавленной H_2SO_4 получается Br_2 , который затем подвергается очистке.

Промышленное получение I_2 осуществляется концентрированием природных растворов или переработкой морских водорослей. На содержащийся в природной воде NaI действуют окислителем (обычно Cl_2). Выделившийся I_2 извлекают адсорбцией на активированном угле, с помощью ионитов или экстракцией.

4.3.3. Химические свойства

Хлор легко реагирует со многими веществами. Из простых веществ он не взаимодействует только с C , N_2 , O_2 и благородными газами. Зажжённая свеча продолжает гореть в атмосфере хлора сильно коптящим пламенем (образуется HCl и C), скипидар вспыхивает при соприкосновении с хлором. Взаимодействие с бромом идёт интенсивнее, так как концентрация (моль/л) Br_2 в жидком бrome значительно больше концентрации Cl_2 в газообразном хлоре.

Галогены хорошо растворимы в органических растворителях. При охлаждении водных растворов Cl_2 и Br_2 выделяются клатраты, имеющие состав, близкий к $\text{Cl}_2 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (гидрат хлора) и $\text{Br}_2 \cdot 7,66\text{H}_2\text{O}$. С крахмалом йод даёт соединение включения ярко-синего цвета. Йод в небольшой степени проявляет свойства, характерные для металлов: в среде безводного этилового спирта получается разлагающийся ниже 0°C нитрат йода $\text{I(NO}_3)_3$:



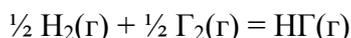
Существуют более стойкие соединения: $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{I}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$, IPO_4 , которые можно считать солями I^{+3} . При электролизе растворов солей I^{+3} в неводных средах йод выделяется на катоде. Получены соли йодила, содержащие ионы $(\text{IO})_n^{n+}$, имеющие цепное строение.

Все изотопы астата радиоактивны с небольшим периодом полураспада. Свойства астата изучены методами радиохимии, он похож на йод.

4.3.4. Соединения элементов подгруппы хлора

Водородные

В соответствии с ростом восстановительной активности в ряду $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2\text{--At}_2$ реакция

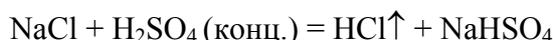


протекает очень энергично для Cl_2 (бурно, со взрывом, но для начала реакции необходимо освещение), сравнительно медленно для Br_2 и лишь при нагревании для I_2 и с йодом реакция не доходит до конца, в системе устанавливается равновесие. Этому отвечает и последовательность значений $E_{\text{Г-Г}}$ и $E_{\text{H-Г}}$, а также значений ΔG^0 . Так, $\Delta G^0_{\text{HCl}} = -95$, $\Delta G^0_{\text{HBr}} = -51$, $\Delta G^0_{\text{HI}} = 2$ кДж/моль. Взрывной характер синтеза HCl (фотохимическая реакция) связан с цепным механизмом этого процесса. Цепными являются и остальные реакции.

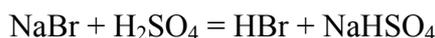
В ряду HCl--HBr--HI в соответствии с увеличением ковалентности связи (уменьшением эффективных зарядов) падает μ (дипольный момент), он равен соответственно 1,0; 0,79; 0,38D.

HCl , HBr , HI , HAt , в отличие от HF , не ассоциированы.

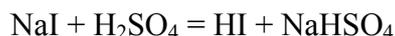
Помимо непосредственного синтеза из простых веществ HCl может быть получен аналогично HF , т.е. по реакции



(при нагревании NaHSO_4 взаимодействует с NaCl с образованием средней соли и HCl); однако процессы типа



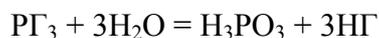
и



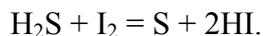
исключены – на обменные реакции накладываются окислительно-восстановительные процессы:



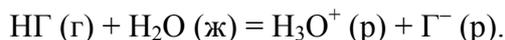
Образующаяся во второй реакции H_2O разбавляет H_2SO_4 , в результате начинает выделяться S и SO_2 . Кроме того, HI сам постепенно окисляется. Поэтому для получения HBr и HI используют гидролиз галогенангидридов, т.е. реакции типа



(с последующим поглощением НГ водой). Можно получить НГ(р) и сразу:

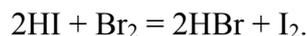


Все НГ при обычных условиях газообразны; они хорошо растворимы в воде, что обусловлено течением процессов

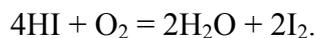


Растворение сильно экзотермично. С водой образуют азеотропные смеси.

Все НГ(г) – восстановители за счёт Γ^- :

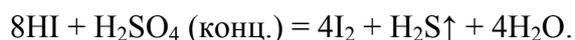


Восстановительная способность в ряду $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}-\text{HAt}$ увеличивается. HI сильный восстановитель и используется как восстановитель в органических синтезах. Раствор HI постепенно окисляется кислородом воздуха и буреет от выделившегося йода:

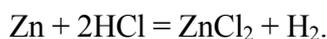


Аналогичный процесс более медленно протекает в водном растворе HBr.

HF и HBr с серной кислотой не реагируют, а HI вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие:

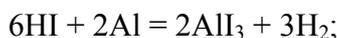


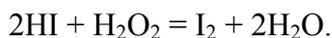
За счёт H^+ галогеноводороды – окислители, в частности, для металлов, расположенных в ряду напряжения до водорода:



Хлористоводородная (соляная), бромистоводородная и йодистоводородная кислоты являются сильными кислотами, причём в соответствии с ростом радиуса аниона галогена и уменьшением поляризующего действия $\Gamma^- (\text{р})$ их сила в ряду $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}-\text{HAt}$ несколько возрастает.

Сказанное в отношении НГ(г) в связи с их окислительно-восстановительной активностью справедливо и для НГ(р):





НГ (р) отвечают соли – соответственно хлориды, бромиды, йодиды, астатиды. Их растворы могут быть получены как в результате нейтрализации НГ (р) основаниями, так и путём растворения солей, полученных прямым синтезом. Хлориды, бромиды, йодиды, астатиды обычно хорошо растворимы в воде; мало растворимы $\text{Ag}\Gamma$, $\text{Pb}\Gamma_2$, Hg_2Cl_2 , BiI_3 .

Кислородные

Галогены непосредственно не взаимодействуют с O_2 . Это обусловлено небольшой величиной энергии связи $E_{\Gamma-\text{O}}$ и невозможностью использовать высокие температуры с целью осуществления реакций

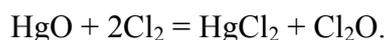


так как для них $\Delta S^\circ < 0$ ($\Delta H^\circ > 0$). Рост $E_{\Gamma-\text{O}}$ в ряду $\text{Cl}-\text{O}$, $\text{Br}-\text{O}$, $\text{I}-\text{O}$ ведёт к увеличению устойчивости в ряду $\text{Cl}_n\text{O}_m-\text{Br}_n\text{O}_m-\text{I}_n\text{O}_m$ и к последовательности вытеснения обратной той, которая характерна для соединений Γ^- .

Для галогенов известны следующие кислородные соединения:

	Cl	Br	I
Оксид, Γ^{+1}	Cl_2O	Br_2O	
Диоксид, Γ^{+4}	ClO_2	BrO_2	
Тетраоксид, Γ^{+4}			I_2O_4
Пентаоксид, Γ^{+5}			I_2O_5
Гексаоксид, Γ^{+6}	Cl_2O_6	Br_2O_6	
Гептаоксид, Γ^{+7}	Cl_2O_7	Br_2O_7	
Пероксид, Γ^{+7}	Cl_2O_8		

Все эти вещества – окислители. Они могут быть получены лишь косвенным путём. Хлорноватистый ангидрид Cl_2O получается по реакции



Возможно, образование оксида происходит и несколько иначе:

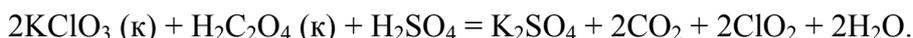
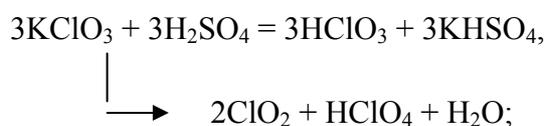


Молекула Cl_2O полярна, $\mu = 1,69\text{D}$, угловой формы: $\angle \text{ClOCl} = 111^\circ$. Это тёмно-жёлтый газ с резким запахом, $t_{\text{пл}} = -116^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2^\circ\text{C}$. Ядовит и может взрываться. Cl_2O является ангидридом хлорноватистой кислоты; он неустойчив и при комнатной температуре медленно распадается на ClO_2 и Cl_2 . При растворении Cl_2O в воде образуется HOCl (хлорноватистая кислота).

Br_2O можно получить или аналогичным путём, или же разложением BrO_2 :



ClO_2 получается по реакциям



щавелевая кислота

Первая реакция основана на неустойчивости HClO_3 (происходит процесс диспропорционирования), вторая обусловлена действием мягкого восстановителя (более энергичный реагент привёл бы к более глубокому восстановлению Cl^{+5}).

Можно также воспользоваться реакцией

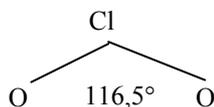


Для промышленного получения ClO_2 используют реакцию



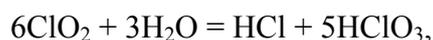
ClO_2 – бурый газ с резким запахом, $t_{\text{кип}} = 11^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -59^\circ\text{C}$. Ядовит и может взрываться.

Молекула угловая



является полярной ($\mu = 0,78\text{D}$); она содержит нечётное число электронов и поэтому парамагнитна. Это соединение неустойчиво, легко распадается на Cl_2 и O_2 и является энергичным окислителем.

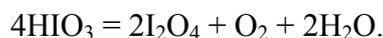
При взаимодействии с водой или со щёлочью происходит диспропорционирование:



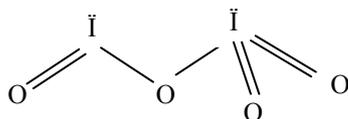


BrO_2 получается при электролизе смеси Br_2 с O_2 при низких температурах.

I_2O_4 получают по реакции

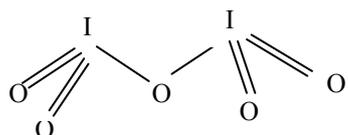


I_2O_4 – кристаллическое вещество. Его молекула имеет структуру

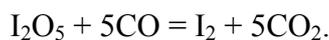


При нагревании I_2O_4 распадается: $5\text{I}_2\text{O}_4 = 4\text{I}_2\text{O}_5 + \text{I}_2$.

I_2O_5 (йодноватый ангидрид) может быть получен осторожным нагреванием йодноватой кислоты $2\text{HIO}_3 = \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой бесцветное кристаллическое соединение со структурой

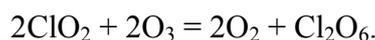


В отличие от оксидов других галогенов I_2O_5 устойчивое соединение. При растворении в воде I_2O_5 образует HIO_3 . I_2O_5 – окислитель средней силы:



I_2O_5 разлагается на I_2 и O_2 только при нагревании до 300°C .

Оксид хлора (VI) Cl_2O_6 получают по реакции



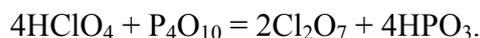
В отличие от Cl_2O и ClO_2 , это вещество при комнатной температуре является вязкой жидкостью тёмно-красного цвета. Cl_2O_6 плавится при $3,5^\circ\text{C}$ и при этой температуре постепенно разлагается на ClO_2 и O_2 . В газовой фазе происходит распад $\text{Cl}_2\text{O}_6 = 2\text{ClO}_3$.

Cl_2O_6 взаимодействует с водой и щелочами, диспропорционируя:



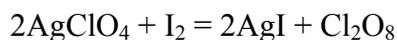
Аналогично получают Br_2O_6 , который устойчив лишь при $t^\circ < -80^\circ\text{C}$.

Хлорный ангидрид Cl_2O_7 получают путём обезвоживания хлорной кислоты HClO_4 :



Cl_2O_7 – маслянистая жидкость, $t_{\text{пл}} = -90^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$. Взрывается при нагревании до 120°C , но он более стабилен, чем другие оксиды хлора. При растворении Cl_2O_7 в воде образуется HClO_4 .

Пероксид Cl_2O_8 в чистом виде не известен. Удалось по реакции



получить лишь его эфирный раствор. Его молекула – это два тетраэдра, соединённых кислородным мостиком.

Кислородсодержащие кислоты и их соли

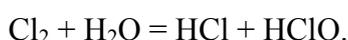
Известны следующие кислородсодержащие кислоты:

HClO хлорноватистая, соли – гипохлориты	HBrO бромноватистая, соли – гипобромиты	HIO йодноватистая, соли – гипойодиты
HClO_2 хлористая, соли – хлориты		
HClO_3 хлорноватая, соли – хлораты	HBrO_3 бромноватая, соли – броматы	HIO_3 йодноватая, соли – йодаты
HClO_4 хлорная, соли – перхлораты		HIO_4 метапериодная; соли – метапериодаты;
		H_5IO_6 ортойодная (парапериодная) соли периодаты;
		H_3IO_5 мезопериодная, соли – мезопериодаты;

		$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ димезопериодная, соли – дипериодаты
--	--	--

НГО в свободном виде нестойки, очень быстро разлагаются, сравнительно устойчивы они лишь в разбавленных водных растворах. Наиболее стабильна и изучена $\text{HClO}(\text{p})$. Являясь очень слабой кислотой, HClO практически не реагирует с CaCO_3 и HgO . При выделении из раствора HClO разлагается на Cl_2O и H_2O . Растворы HClO и гипохлориты имеют жёлто-зелёную окраску, похожую на цвет газообразного хлора, и резкий запах.

Хлорноватистая кислота получается по реакциям:



Второй процесс – это гидролиз, сопровождающийся диспропорционированием.

При действии хлора, брома и йода на холодные растворы щёлочей протекают реакции, в результате которых получается смесь галогенида и соли НОГ: гипохлорита, гипобромита, гипойодита:



В промышленности проводят реакции хлора с растворами KOH или NaOH для получения раствора, называемого "жавелевая вода", и с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для получения смеси хлорида и гипохлорита кальция – белильной извести (её формулу часто записывают CaOCl_2).

НГО(р) – слабые кислоты; в ряду $\text{HClO}(\text{p})$ – $\text{HBrO}(\text{p})$ – $\text{HIO}(\text{p})$ их сила падает: $K_{\text{HClO}} = 3,4 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{HBrO}} = 2 \cdot 10^{-9}$; $K_{\text{HIO}} = 1 \cdot 10^{-11}$.

НЮ диссоциирует и по типу основания

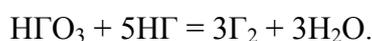


причём основные свойства ($K_{\text{HIO}} = 3 \cdot 10^{-10}$) выражены сильнее, чем кислотные.

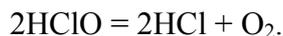
Водные растворы НГО подвергаются постепенному разложению (диспропорционированию):



возможен и вторичный процесс:



$\text{HClO}(\text{p})$ частично обезвоживается (особенно энергично в присутствии CaCl_2), под влиянием освещения распадается с выделением кислорода:



Возможно также диспропорционирование на HCl и HClO_2 :



HGO – сильные окислители:



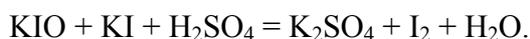
Окислительная активность в ряду $\text{HClO}(\text{p})$ – $\text{HBrO}(\text{p})$ – $\text{HIO}(\text{p})$ падает.

Соли – гипогалогениты более устойчивы, чем кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре происходит медленная реакция типа



аналогичная процессу диспропорционирования HGO .

MeGO – сильные окислители:

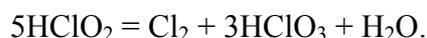


Окислительная активность в ряду $\text{MeClO}(\text{p})$ – $\text{MeBrO}(\text{p})$ – $\text{MeIO}(\text{p})$ ослабевает, в нейтральных растворах она обусловлена гидролизом MeGO , в результате которого выделяются кислоты HGO , более активные, чем ионы $\text{GO}^-(\text{p})$.

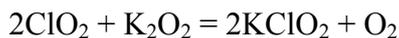
HClO_2 в свободном виде неустойчива; ангидрид этой кислоты неизвестен.

Молекулу условно можно рассматривать как продукт присоединения атома кислорода к атому Cl молекулы HClO за счёт донорно-акцепторной связи.

Водный раствор – кислота средней силы ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$); даже в разбавленном растворе она разлагается:



$\text{HClO}_2(\text{p})$ получается из её солей – хлоритов, образующихся по реакциям окисления



или диспропорционирования



Даже в разбавленном водном растворе HClO_2 быстро разлагается:



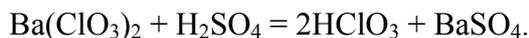
В свободном виде HClO_3 и HBrO_3 нестабильны – первая диспропорционирует на ClO_2 и HClO_4 ($3\text{HClO}_3 = 2\text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), вторая разлагается на $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 + \text{O}_2$ ($4\text{HBrO}_3 = 2\text{Br}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Лишь йодноватая HIO_3 является устойчивым (кристаллическим) соединением, разлагающимся при нагревании с образованием йодноватого ангидрида I_2O_5 и H_2O (для HClO_3 и HBrO_3 ангидриды не известны):



Формально молекулу HGO_3 можно рассматривать как продукт присоединения двух атомов кислорода (акцептор) к атому G (донор) молекулы HGO . Ион ClO_3^- – треугольная пирамида ($r_{\text{Cl-O}} = 1,48\text{\AA}$; $\angle \text{OClO}$ равен $106,7^\circ$).

Кислоты $\text{HGO}_3(\text{p})$ – сильные одноосновные; $\text{HClO}_3(\text{p})$ диссоциирует практически нацело. $K_{\text{дис.}}(\text{HIO}_3) = 0,2$.

Кислоты $\text{HGO}_3(\text{p})$ получают действием на их соли разбавленной H_2SO_4 . Так, $\text{HClO}_3(\text{p})$ образуется по реакции



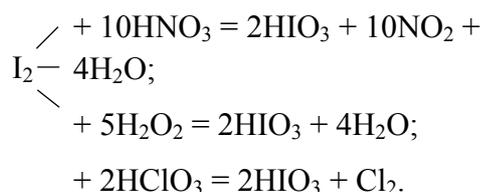
Исходную соль получают при нагревании по реакции:



Аналогично получают $\text{HBrO}_3(\text{p})$; можно воспользоваться и окислением бромной воды хлором:

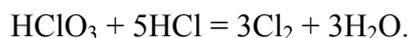


$\text{HIO}_3(\text{p})$ получают окислением I_2 :



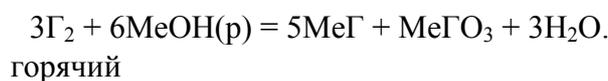
В ряду HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 сила кислот падает.

$\text{HGO}_3(\text{p})$ – сильные окислители:

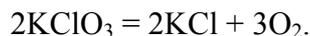


Окислительная активность в ряду HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 уменьшается.

Соли – хлораты, броматы, йодаты – получают по реакции диспропорционирования при нагревании:

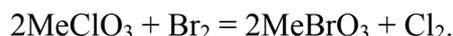


Из раствора MeFO_3 выделяют путём охлаждения. При нагревании соли кислот HFO_3 разлагаются:



Катализатором этой реакции является MnO_2 .

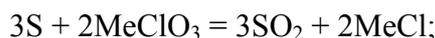
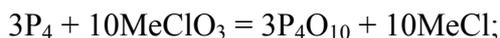
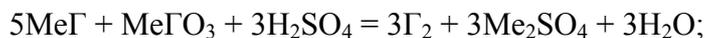
Устойчивость солей в ряду $\text{MeClO}_3\text{--MeBrO}_3\text{--MeIO}_3$ возрастает, что отвечает и реакциям типа



Нагревание без катализатора приводит к разложению:

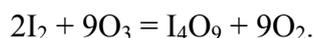


Кристаллические соли MeFO_3 – сильные окислители:

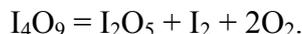


Растворы солей MeFO_3 не являются окислителями (ионы гидратированы).

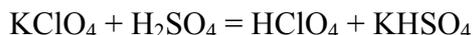
Упомянем соединение I_4O_9 ; его можно рассматривать как $\text{I}^{+3}(\text{I}^{+5}\text{O}_3)_3$. I_4O_9 получается по реакции



Легкое нагревание приводит к разложению I_4O_9 :



Хлорная кислота HClO_4 , в отличие от HClO_n ($n = 1, 2, 3$), известна в свободном виде; в состоянии моногидрата – это маловязкая, легколетучая, дымящая на воздухе жидкость, $t_{\text{пл}} = -101$ °С. HClO_4 получается либо путём взаимодействия её ангидрида Cl_2O_7 с холодной водой, либо по реакции



отгонкой при пониженном давлении из смеси перхлората с H_2SO_4 .

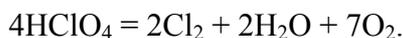
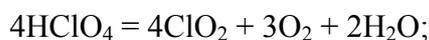
HClO_4 и её соли получают также электрохимическим окислением хлоратов или хлоридов (анод – платина):





Формально HClO_4 – это продукт присоединения трёх атомов О (акцептор) к атому Cl (донор) молекулы HClO .

Безводная HClO_4 – очень сильный окислитель. При нагревании легко разлагается:



$\text{HClO}_4(\text{p})$ – одна из наиболее сильных кислот. При охлаждении раствора образуется кристаллогидрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$, изоморфный NH_4ClO_4 – этот факт свидетельствует о том, что первый гидрат имеет структуру $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ и является перхлоратом гидроксония.

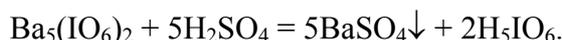
Соли HClO_4 – перхлораты – наиболее устойчивые кислородные соединения галогенов. Перхлорат калия KClO_4 получают нагреванием хлората KClO_3 без катализатора:



Другие перхлораты получают действием HClO_4 на основания или карбонаты. Большинство перхлоратов хорошо растворимо в воде. Мало растворимы KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 . Безводный $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей (техническое название ангидрон). Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

В растворе перхлораты не проявляют окислительных свойств, но в сухом состоянии при повышенной температуре – это одни из наиболее мощных окислителей.

Йодная кислота H_5IO_6 – пятиосновная кислота. Получается действием H_2SO_4 на её соли:

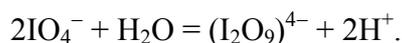
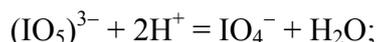
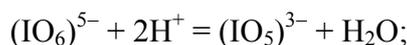


Периодаты получают окислением йодатов электрохимически или действием хлора.

H_5IO_6 – гигроскопическое кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = \sim 130^\circ\text{C}$, хорошо растворимо в воде. Ион $(\text{IO}_6)^{5-}$ октаэдрический.

В водном растворе H_5IO_6 – слабая кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 10^{-5}$). Поэтому при нейтрализации в основном получаются одно- и двухзамещённые соли.

В растворах периодатов имеют место равновесия:

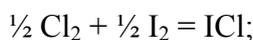


Первые две реакции преобладают в кислой среде, третья – в щелочной. В зависимости от условий (концентрация, pH) образуются соли, содержащие $(\text{IO}_6)^{5-}$, $(\text{IO}_5)^{3-}$, IO_4^- , $(\text{I}_2\text{O}_9)^{4-}$ – соответственно орто-, мезо-, мета- и дипериодаты.

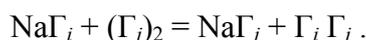
Межгалогенные соединения

Известен ряд соединений общего вида $[\Gamma_i^{n\delta+} (\Gamma_j)_n^{\delta-}]$, где $n = 1, 3, 5, 7$ ($r_{\Gamma_i} > r_{\Gamma_j}$), причем n тем больше, чем дальше отстоят друг от друга Γ_i и Γ_j . Примеры: BrCl , ICl_3 , BrF_5 , IF_7 . Все эти вещества – окислители; особенно энергичны фторсодержащие соединения. Их молекулы полярны и диамагнитны.

Эти соединения получают либо прямым синтезом, например, по реакции



либо с помощью процессов вида

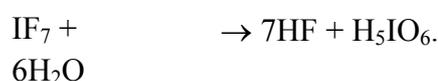
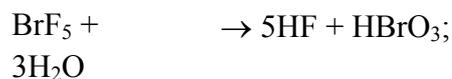
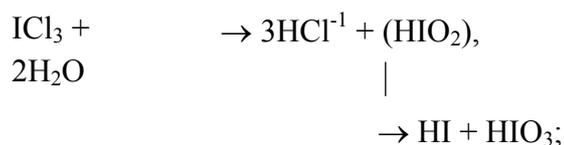
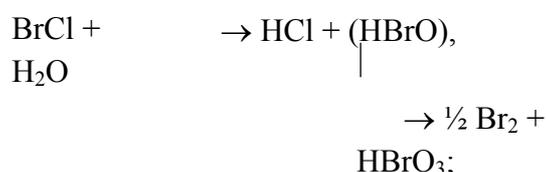


Формирование этих молекул энергетически выгодно; так, протекание реакции



обусловлено тем, что выигрыш энергии при формировании шести связей Cl-F перекрывает её расход на диссоциацию Cl_2 и 3F_2 и возбуждение двух атомов Cl . Молекула ClF_5 , в отличие от ClF_3 , будет неустойчивой, а ClF_7 получить не удаётся.

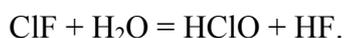
Межгалогенные соединения подвержены гидролизу:



При гидролизе соединений Γ^{+3} образуется смесь продуктов, содержащих Γ^- и Γ^{+5} :



Из смешанных галогенидов наиболее устойчив ClF , который также носит кислотный характер и легко гидролизуется:

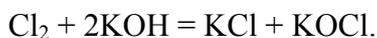


Известны межгалогенные и полигалогенные ионы. К первым относятся: линейный ион ICl_2^- (2 σ -связи + 3 свободные электронные пары) и квадратный ион BrF_4^- . Подобные ионы получаются в результате самоионизации межгалогенных соединений в жидкой фазе:



Существуют гомонуклеарные комплексы $[\text{I}_n]^-$, где $n = 3 \dots 9$. Благодаря образованию в растворе полийодидов (KI_3 , KI_5 и др.) элементный йод очень хорошо растворим в растворе йодида калия.

Существует ряд веществ, молекулы которых как бы имитируют молекулы I_2 . Это $(\text{CN})_2$, $(\text{SCN})_2$, $(\text{SeCN})_2$, GCN , SCSN_3 , $(\text{OCN})_2$. Их взаимодействие со щелочами аналогично взаимодействию I_2 :



4.3.5. Применение

Хлор широко используется для производства хлорорганических продуктов (растворителей, мономеров и полимеров, промежуточных веществ, ядохимикатов), а также для беления тканей и бумажной массы, для обеззараживания воды, производства различных неорганических хлорпродуктов. Из хлорсодержащих полимеров в очень больших количествах получают поливинилхлорид, используемый при изготовлении изоляции, защитных лаков, линолеума, грампластинок, химической аппаратуры.

$\text{HCl}(\text{p})$ применяется в различных отраслях промышленности (металлургия, текстильная и пищевая промышленность, медицина).

Гипохлориты и ClO_2 применяют для отбеливания тканей и бумажной массы, для дезинфекции. $\text{CaCl}(\text{ClO})$ используется в качестве окислителя, CCl_4 – в качестве растворителя. Хлорорганические инсектициды (в частности, гексахлорциклогексан, или гексахлоран $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) применяются для борьбы с вредителями растений и протравления семян.

Перхлораты применяются в качестве окислителей во взрывчатых смесях и ракетном топливе.

Йод применяется в медицине – лечение болезней щитовидной железы, в качестве антисептика: йодная настойка (10%-ный раствор йода в 95%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ смешивается с равным количеством 4%-ного раствора KI в H_2O).

Небольшие добавки йода к углеводородным маслам позволяют в несколько десятков раз увеличить нагрузку на трущиеся детали.

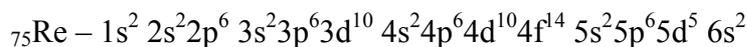
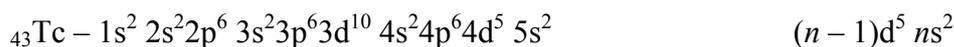
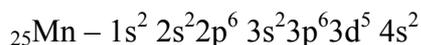
NaBr , KBr , броморганические соединения применяются в медицине; AgBr – основная соль химико-фотографической промышленности. FeBr_2 , MgBr_2 , AlBr_3 – катализаторы органического синтеза. NaBr добавляют в дубильные растворы. Из KBr , CsI и другие вытачивают призмы и линзы, пропускающие инфракрасные лучи. Наибольшие количества брома применяют для получения бромистого этила и дибромэтана. Бромхлорметан используется в качестве огнетушительного средства, практически не проводящего электрический ток. AgI и PbI_2

применяют для борьбы с градом и искусственного вызывания дождя, йодоорганические соединения – для рентгенодиагностики.

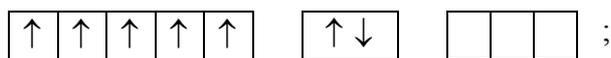
4.4. ПОДГРУППА МАРГАНЦА

4.4.1. Сравнительная характеристика

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



Строение внешних электронных оболочек атомов:



n (номер периода) = 4, 5, 6.

Основная форма существования – металлы; тип кристаллической решетки: у Mn – кубическая, у Tc и Re – гексагональная.

Некоторые атомные характеристики и физико-химические свойства элементов представлены в таблице.

Элемент	Mn	Tc	Re
Порядковый номер	25	43	75
Относительная атомная масса	54,9381	98,9062	186,207
Первый потенциал ионизации Y_1 , В	7,435	7,278	7,88
Сродство к электрону, эВ	-0,97	0,99	0,38
Электроотрицательность	1,60	1,36	1,46
Степени окисления элемента в соединениях	+2, +3, +4, +6, +7	+2, +4, +6, +7	+2, +3, +4, +6, +7
Основные природные соединения (в скобках – название минерала)	MnO ₂ (пирролюзит), Mn ₃ O ₄ (гаусманит), Mn ₂ O ₃	Следы в урановых рудах	Примесь в молибденовых и других рудах, Rb ₄ Re ₃ Mo ₃ S ₁₆

ралов)	(браунит)		(джезказганит)
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$9 \cdot 10^{-2}$	–	$7 \cdot 10^{-8}$
Цвет в компактном состоянии в порошкообразном состоянии	Серебристый, светло-серый	Серебристо-серый	Серовато-белый, черный
Плотность ρ , г/см ³	7,44	11,487	21,03
Температура плавления $t_{пл}$, °С	1244	2200	3180
Температура кипения $t_{кип}$, °С	2120	4600	5640
Стандартная энтропия S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	32,0	33,47	36,7
Удельная теплоёмкость C_p^0 , Дж/(моль·К)	393,5	245,5	187,9
Стандартный электродный потенциал φ^0 , В, процессов: $\text{Э}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Э}$ $\text{Э}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Э}$ $\text{ЭO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\bar{e} = \text{Э}$	– 1,78 – –	0,400 – 0,47	– 0,300 0,37

Открытие технеция было связано с большими трудностями, было много лжеэлементов, напоминающих по свойствам марганец. Велика роль в подготовке открытия технеция супругов Ноддак, отечественного химика С.А. Щукарева, немецкого физика И. Маттауха. Правило Щукарева-Маттауха: "Не может быть двух стабильных изобаров у элементов, заряды ядер которых различаются на единицу: один из них (изобаров) обязательно будет радиоактивен". Например, изобары ^{40}K и ^{40}Ar , радиоактивным является ^{40}K . Их порядковые номера различаются на единицу.

Элемент № 43 не имеет устойчивых изотопов, и изотопы этого элемента могут быть только радиоактивными. Имея небольшие периоды полураспада, они не дожили до наших дней, и 43-й элемент оказался не существующим в земной природе, это "вымерший элемент". Одними из создателей вымершего элемента были американский физик Лоуренс, итальянские физики Эмилио Сегре и Карло Перье, которые в 1937 году получили одну десятиллиардную долю грамма (0,0000000001 г) элемента: в течение нескольких месяцев ядрами дейтерия облучалась тонкая пластинка из молибдена. Первый искусственный элемент был похож своими свойствами на марганец и рений.

Название технеций от греческого "техникос" – искусственный. Не найденный на Земле технеций был обнаружен в спектрах некоторых звезд, где он образуется в результате термоядерных реакций.

Крайне незначительные количества технеция, образовавшегося в результате спонтанного деления урана, удалось обнаружить в земной коре.

Уникальность Tc ещё и в том, что он становится сверхпроводимым при температуре (11,2 К) выше, чем у других металлов.

Рений, как и технеций, был предсказан Менделеевым, он назвал его двумарганцем (два – два, Tc – экамарганец). Он открыт супругами Идой и Вальтером Ноддак и их помощником Бергом в 1925 году. Назван рением в честь Рейнской провинции, родины Иды Ноддак.

Рений – крайне редкий элемент, его в 5 раз меньше, чем золота, в 100 раз меньше, чем серебра, в 900 тысяч раз меньше, чем марганца и в 51 миллион раз меньше, чем железа. В природе он практически всегда встречается лишь в виде изоморфной примеси в минералах других элементов: от повсеместно распространённого пирита до редких платиновых руд, следы его находят даже в бурых углях и нефти. В джезказганских медных и медно-свинцово-цинковых рудах найден в виде тонких прожилок длиной не более 0,1 мм минерал джезказганит. Это – пока единственный изученный собственно рениевый минерал, он содержит сульфиды рения, молибдена и свинца ($Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$).

Редкий и рассеянный рений мигрирует в земной коре. В подземных водах есть вещества, способные воздействовать на ренийсодержащие минералы, при этом рений окисляется до Re_2O_7 – высший оксид, который образует сильную одноосновную кислоту $HReO_4$. Re_2O_7 реагирует с оксидами и карбонатами щелочных металлов с образованием водорастворимых перренатов. Такими процессами объясняется отсутствие рения в окисленных рудах цветных металлов и присутствие его в водах шахт и карьеров, где добывают руды цветных металлов. Самым богатым промышленным ренийсодержащим минералом является молибденит MoS_2 , в котором находится до 1,88 % рения.

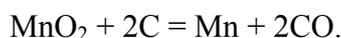
4.4.2. Получение

Известный естествоиспытатель и писатель древнего Рима Плиний Старший указывал на чудесную способность некоего чёрного порошка осветлять стекло, это вещество пиролюзит. Идею о том, что в давно известном минерале пиролюзите есть новый элемент, высказал и обосновал выдающийся шведский химик Карл Вильгельм Шееле. Юхан Готлий Ган – шведский химик, первый получил в 1774 году металлический марганец: к размолотой руде добавил масло и скатал шарики, которые затем нагрел в печи с древесным углем; так получился корольёк – капелька металлического марганца.

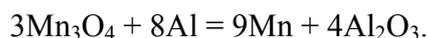
В чистом виде в природе Mn не встречается. Основной минерал, содержащий Mn – пиролюзит (MnO_2) (до 63,2 % Mn). Другие марганцевые руды: браунит (Mn_2O_3), гаусманит (Mn_3O_4), родонит $MnSiO_3$ – это оксиды и силикат марганца. Потенциальный источник марганца находится на дне центральной котловины Тихого океана – это марганцевые конкреции

– до 30 см в поперечнике, на 1 м² приходится до 10 кг таких конкреций с содержанием Ni и Co. Считают, что эти крупные месторождения Mn бактериального происхождения.

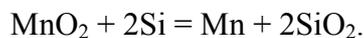
Первый металлический Mn получен при восстановлении пиролюзита древесным углем:



Наиболее распространён алюмотермический способ; в этом случае в качестве марганцевого сырья лучше применять не пиролюзит, а закись-окись марганца Mn_3O_4 :



Восстанавливают марганец и из галогенидов, а в качестве восстановителей используют H_2 , Na, Mg, C. Аналогичен силикотермический способ:



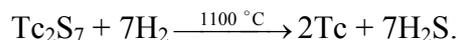
Эти способы не дают марганца высокой степени чистоты.

Плотный и наиболее чистый марганец с содержанием до 99,98 % получают электролизом растворов солей при определённом значении pH.

Поскольку марганец в основном используют как добавку в различных сортах стали, то обычно выплавляют не чистый марганец, а ферромарганец, если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа. Ежегодно получают миллионы тонн марганца.

Внешне марганец похож на железо, но твёрже его. На воздухе марганец покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего разрушения.

Сейчас технеций получают из осколков деления урана 235 в ядерных реакторах, в основном это изотоп технеций-99, период полураспада которого равен 212 тысяч лет. Tc выделяют из отходов атомной энергетики, в свободном виде технеций получают восстановлением водородом из NH_4TcO_4 или Tc_2S_7 :

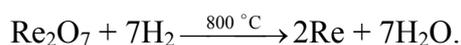


Рений чрезвычайно редко встречается в природе и чтобы открыть его в рентгеновском спектре, необходимо предварительно обогатить минерал, в котором предполагалось идентифицировать элемент. Выбор пал на оксидные руды, которые наряду с молибденом и вольфрамом содержали рутений и осмий. После 5000-кратного обогащения учёные из килограмма руды выделили 200 миллиграммов концентрата, где и нашли Re рентгеноскопическим методом.

Первый грамм сравнительно чистого металлического рения получен супругами Ноддак в 1928 году. Для получения этого грамма им пришлось переработать более 660 кг норвежского молибденита. Стоил рений во много раз дороже золота.

При всем многообразии применяемых технологических схем переработки ренийсодержащих продуктов, образующихся попутно при получении других металлов (Mo, Cu), можно выделить две основные стадии получения рения: перевод его соединений в растворы и выделение из них металла. В зависимости от состава продукты выщелачивают растворами щелочей, кислот, солей или горячей водой. Из полученных растворов рений извлекают методами адсорбции, ионного обмена, экстракции, электролиза или осаждают малорастворимые соединения – перренаты и сульфаты.

Рениевый порошок получают при восстановлении перренатов или оксидов водородом в трубчатых печах при 800 °C:



Затем ренийвый порошок различными способами превращают в компактный металл.

Рений относится к числу самых дорогих и труднодоступных металлов. В чистом виде компактный рений – белый металл, похожий на платину, очень тяжёлый (удельный вес 21,04 г/см³) и тугоплавкий (температура плавления приближается к 3200 °С). Он стойко переносит воздействие кислот, не боится коррозии, а при нагревании почти не окисляется.

4.4.3. Химические свойства

Взаимодействие с простыми веществами

Mn, Tc и Re взаимодействуют со многими реагентами, проявляя степени окисления от +2 до +7. Активность металлов усиливается при нагревании или измельчении и понижается от Mn к Re (Tc и Re в ряду напряжений находятся после водорода). При переходе от Mn к Re увеличивается устойчивость соединений в высшей степени окисления и склонность к образованию кислотных оксидов и гидроксидов.

При комнатной температуре в порошкообразном состоянии Mn, Tc, Re окисляются во влажном воздухе. При нагревании на воздухе Mn устойчив благодаря защитной плёнке Mn₂O₃. Устойчивость соединений с низшими степенями окисления (+2, +3, +4) от Mn к Re снижается, а с высшими (+6, +7) растёт. Поэтому соединения Mn⁺⁶ и Mn⁺⁷ – сильные окислители, а соединения Tc и Re в низших степенях окисления – хорошие восстановители.

Взаимодействие с простыми веществами

- Me – сплавы;
- галогены, 100...150 °С – Mn → MnΓ₂; Tc → TcΓ₆; Re → ReΓ₅, ReΓ₆;
- O₂, t – Mn → MnO, Mn₂O₃, MnO₂; Tc, Re → Tc₂O₇, Re₂O₇;
- Э — S, t – Mn → MnS, MnS₂;
- N₂ ≅ 1200 °С – только Mn → Mn_xN_y;
- P ≅ 800 °С – Э_xP_y;
- C ≅ 1200 °С – Э_xC_y.

Не образуя с водородом соединений определённого состава, Mn, Tc и Re довольно хорошо растворяют его при относительно невысоких температурах.

Mn образует галогениды, проявляя степени окисления +2, +3, +4. С ростом степени окисления устойчивость галогенидов падает. Галогениды Mn хорошо растворимы в воде.

Для Tc и Re более устойчивые соединения высших степеней окисления. Имея ковалентный характер связей, они летучи, растворимы в органических растворителях и диспропорционируют в воде:



В соединениях с кислородом Mn и Re проявляют все возможные для них степени окисления, оксидов технеция известно меньше.

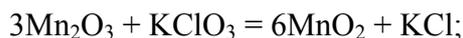
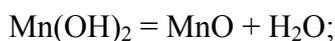
Степени окисления элемента	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Mn	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂		MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Tc			TcO ₂			Tc ₂ O ₇
Re	ReO · H ₂ O	Re ₂ O ₃ · H ₂ O	ReO ₂	Re ₂ O ₅	ReO ₃	Re ₂ O ₇



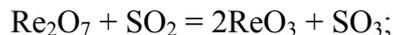
Все оксиды – твёрдые вещества, за исключением жидкости Mn₂O₇. Устойчивость основных оксидов ЭО, Э₂O₃, ЭО₂ от Mn к Re уменьшается, а кислотных – Э₂O₅, ЭО₃ и Э₂O₇ – увеличивается.

Оксиды Mn в степенях окисления +2, +3, +4 могут быть получены непосредственно; Tc и Re при этом дают высшие оксиды Э₂O₇. Все оксиды – нестехиометричные соединения, за исключением Mn₂O₇, и приведённые формулы только приблизительно выражают их состав. Все эти оксиды являются полупроводниками.

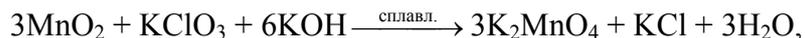
Оксиды можно получать и обычными способами: термическим разложением солей и гидроксидов, восстановлением или окислением соединений соответствующих степеней окисления:



Практически нерастворимые в воде оксиды со щёлочами и кислотами образуют гидроксиды и соли. Оксиды элементов в степенях окисления +3, +4 и выше являются энергичными окислителями:



При действии сильных окислителей оксиды могут окисляться сами:



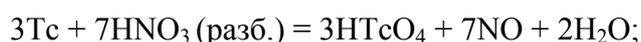
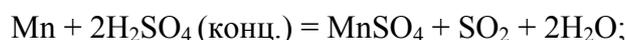
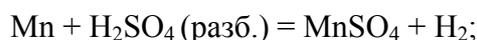
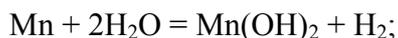
в щелочной среде образуются тёмно-зелёные соли марганцовой кислоты H_2MnO_4 ,

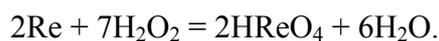


Mn, Tc и Re образуют соединения с Si, As, B, которые можно получить прямо или косвенно. Это твёрдые вещества, нестехиометричны, практически нерастворимы в воде. Многие из них металлоподобны и обладают высокой твёрдостью.

Взаимодействие со сложными веществами

- HCl – только Mn → MnCl₂;
- H₂O – только Mn → Mn(OH)₂;
- H₂SO₄ (конц.) – Mn → MnSO₄; Tc, Re → HTcO₄, HReO₄;
- H₂SO₄ (разб.) – только Mn → MnSO₄;
- Э 3HCl + HNO₃ Mn – не реагирует; Tc, Re → HTcO₄, HReO₄;
- HNO₃ (конц.) – только Mn → Mn(NO₃)₂;
- HNO₃ (разб.) – Mn → Mn(NO₃)₂; Tc, Re → HTcO₄, HReO₄;
- NaOH – только Re → NaReO₄;
- HF – только Mn → MnF₂;
- H₂O₂ – только Re → HReO₄





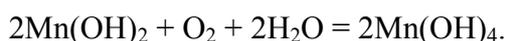
Для Mn^{+2} менее характерно комплексообразование, чем для других ионов d-элементов. В водных растворах существует октаэдрический аквакомплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Такая же группа содержится в большинстве богатых водой кристаллогидратов солей Mn^{+2} $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. При действии избытка аммиака на растворы солей Mn^{+2} аммиачные комплексы не образуются. Как обычно, комплексообразование стабилизирует неустойчивые в водном растворе степени окисления.

4.4.4. Важнейшие соединения Mn, Tc, Re

Свойства гидроксидов Mn, Tc и Re с увеличением степени окисления изменяются от типично основных к типично кислотным. В состав солей эти элементы могут входить и в виде катионов (в низших степенях окисления – MnSO_4), и в виде анионов соответствующих кислот (высшие степени окисления – KMnO_4).

Гидроксиды металлов в степенях окисления +2, +3, +4 мало растворимы в воде, основного характера, часто переменного состава ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей Mn^{+2} . $\text{Mn}(\text{OH})_2$ немного растворим в воде ($\text{PP} \cong 10^{-13}$), поэтому реакция $\text{Mn}^{+2} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ обратима и раствор NH_3 , содержащий соль аммония, не осаждаёт $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (аналогично не образуется осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при действии раствора $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ на соли Mg^{+2}). При нагревании раствора с концентрированными щелочами $\text{Mn}(\text{OH})_2$ образует красные гидроксоманганаты (II): $\text{Me}^+ [\text{Mn}(\text{OH})_4]$.

В отличие от гидратированного иона, Mn^{+2} в гидроксиде $\text{Mn}(\text{OH})_2$ легко окисляется кислородом

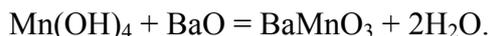
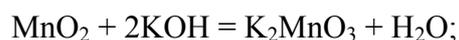


Формула условна, вещество бурого цвета имеет переменный состав $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Соответствующий оксиду марганца (IV) гидроксид проявляет амфотерные свойства, как и оксид. И кислотная, и основная его функции выражены слабо. Соли, отвечающие $\text{Mn}(\text{OH})_4$ как кислоте (марганцеватисто-кислые или манганиты) неустойчивы. Исключением является минерал Mn_3O_4 , который следует рассматривать как соль марганца (II) и ортомарганцеватистой кислоты (H_4MnO_4) Mn_2MnO_4 (манганит).

Благодаря окислительным свойствам марганца (IV) его соли, отвечающие основной функции $\text{Mn}(\text{OH})_4$, легко разлагаются. Например, хлорид марганца (IV), образующийся при взаимодействии MnO_2 с HCl в качестве промежуточного продукта, разлагается на MnCl_2 и Cl_2 . Сульфат марганца (IV) в водных растворах тоже неустойчив и реакция MnO_2 с концентрированной серной кислотой протекает в основном по суммарному уравнению



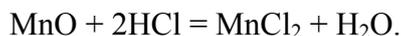
Кислотные свойства MnO_2 и $\text{Mn}(\text{OH})_4$ проявляются при их сплавлении со щелочами или оксидами активных металлов без доступа кислорода:



Из-за неустойчивости манганиты трудно выделить в чистом виде.

Гидратированный и безводный диоксид марганца MnO_2 – окислитель, конечным продуктом реакции с его участием обычно являются соединения Mn^{+2} .

Безводный хлорид марганца(II) MnCl_2 розового цвета получают по реакции



Другие галогениды Mn^{+2} могут быть синтезированы аналогично, все они растворимы в воде (фторид малорастворим) и образуют кристаллогидраты. Нагреванием кристаллогидратов нельзя получить чистые безводные галогениды, так как при этом происходит гидролиз и образуются гидроксогалогениды.

Соли Mn^{+2} под действием окислителей легко превращаются в соединения марганца более высоких степеней окисления:



Разбавленные растворы солей Mn^{+2} бесцветны. При добавлении к этим растворам NaHCO_3 выпадает белый осадок карбоната MnCO_3 , который удобно использовать для приготовления других солей Mn^{+2} действием соответствующих кислот:



При выпаривании полученного раствора кристаллизуется $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Безводный $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ нельзя получить удалением воды из кристаллогидрата, обычно его синтезируют в среде жидкого N_2O_4 :



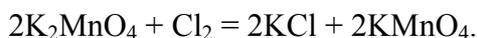
Соединения Mn^{+3} , Mn^{+4} и Mn^{+5} в водных растворах обычно неустойчивы и не имеют большого практического значения.

Оксид марганца (VI) MnO_3 в свободном состоянии не выделен, его гидроксид – марганцовистая кислота H_2MnO_4 . Манганаты ярко-зелёного цвета, устойчивы только в щелочном растворе, в нейтральной и кислой средах они диспропорционируют:

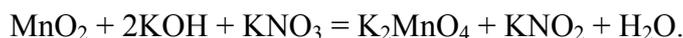
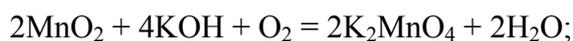


В сильно щелочной среде гидролиз манганатов подавляется и они довольно устойчивы.

При действии сильных окислителей манганаты превращаются в перманганаты:



Манганаты получают сплавлением MnO_2 со щёлочью в присутствии кислорода или других окислителей:



При подкислении щелочного раствора манганата серной кислотой идёт реакция



Гидроксиды металлов в степенях окисления +6 и +7 – типичные кислоты, хорошо растворимы в воде. HMnO_4 – сильная кислота, устойчива лишь в растворах с концентрацией не более 20 %. При больших концентрациях раствора она разлагается с выделением кислорода:



В водном растворе практически полная диссоциация:

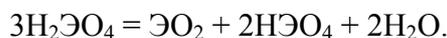


Сила кислот убывает в ряду HMnO_4 , HTcO_4 , HReO_4 . В свободном виде выделена только технециевая кислота.

Кислоты H_2MnO_4 и HMnO_4 нестойкие и при получении (действием концентрированной серной кислоты на их соли) мгновенно разлагаются:



В водных растворах кислоты H_2EO_4 диспропорционируют:



Большинство солей Mn, Tc и Re как катионного, так и анионного типа, хорошо растворимо в воде.

Перманганаты в кристаллическом состоянии чёрные вещества, их растворы имеют красно-фиолетовую окраску, причем уже ничтожные концентрации ионов MnO_4^- дают заметную окраску. В промышленности перманганат калия KMnO_4 получают электрохимическим окислением манганата: $\text{MnO}_4^{2-} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^-$. Перманганаты – сильные окислители, в зависимости от pH среды образуются различные продукты его восстановления:

- сильнощелочная:



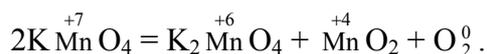
- нейтральная и слабощелочная среда:



- кислая среда:



При нагревании:



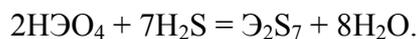
Наибольшая окислительная активность KMnO_4 , вернее MnO_4^- , проявляется в кислой среде, восстанавливается до Mn^{+2} ; меньшая – в нейтральной и слабощелочной, восстанавливается до MnO_2 ; и минимальная – в сильнощелочной (MnO_4^{2-}). Кислоты, согласно химической теории растворов, диссоциируют на ионы гидроксония H_3O^+ и ионы кислотного остатка:



Ионы H_3O^+ внедряются в ионы MnO_4^- и вызывают ослабление связи Mn с кислородом, способствуя усилению действия восстановителя. В нейтральной среде поляризующее действие полярных молекул воды значительно слабее, чем ионов H_3O^+ , поэтому ионы MnO_4^- подвергаются деформации гораздо меньше. В сильнощелочной среде ионы гидроксила несколько даже упрочняют связь Mn–O и эффективность действия восстановителя уменьшается, и MnO_4^- принимает только один электрон.

Технециевую кислоту HTcO_4 (тёмно-красные кристаллы) получают взаимодействием Tc_2O_7 и H_2O . При внесении Re_2O_7 в воду образуется бесцветный раствор рениевой кислоты HReO_4 ; свободную кислоту выделить не удаётся, при удалении воды из раствора выпадает Re_2O_7 . Раствор HReO_4 можно приготовить и действием HNO_3 на Re. Пертехнаты и перренаты бесцветны (если бесцветен катион) и большинство их хорошо растворимо в воде. При нагревании пертехнаты и перренаты щелочных металлов, в отличие от перманганатов, плавятся при 500...600 °C, не разлагаясь.

Особенностью Tc^{+7} и Re^{+7} является образование сульфидов при действии H_2S на растворы технециевой и рениевой кислот:



Только для этих элементов известны сульфиды состава $\text{Э}_2\text{S}_7$. Это чёрные твёрдые вещества, растворяются в кислотах-окислителях с окислением S^{2-} и образованием HЭO_4 .

4.4.5. Применение

Из всех d-элементов 7 группы наибольшее применение находит Mn. Он содержится во всех видах стали и чугуна, используется как "раскислитель" для поглощения растворённого кислорода, для очистки стали от сернистых и фосфорных соединений при выплавке. Mn обладает большим сродством к сере, чем железо и при добавке ферромарганца к расплавленной стали растворённая в ней сера связывается в сульфид MnS , который не растворяется в металле и уходит в шлак. Тем самым предотвращается образование при затвердевании стали прослоек между кристаллами из сульфида железа, которые значительно понижают прочность стали, делают её ломкой. Не прореагировавший с серой марганец остаётся в стали, что ещё более улучшает её свойства.

Марганцевая бронза (Mn с Cu) не уступает по свойствам стали. Может закаляться как сталь и намагничиваться, хотя ни Mn, ни Cu не обнаруживают магнитных свойств.

Большое число нежелезных сплавов – манганины. Нормальный манганин (11...15 % Mn; 2,5...3,5% Ni; 86 % Cu и примеси Si, Fe) имеет высокое электросопротивление и малую тер-

моЭДС и в паре с медью этот сплав пригоден для изготовления катушек сопротивления. Манганин меняет сопротивление в зависимости от давления, под которым находится сплав, и используется при изготовлении электрических манометров, измеряющих давление в 15...20 тысяч атмосфер. "Новые" манганины содержат до 60 % чистого марганца.

В больших количествах используют марганцовистую сталь (от 0,3 до 14 % Mn). Её применяют там, где требуется повышенная стойкость к ударам и истиранию. Сталь Гадфильда – сплав железа с углеродом (1...1,5 %) и марганцем (13... %) отличается высокой износостойкостью и твердостью, применяется для производства дробилок, перемалывающих узлов в машинах и аппаратах. Из сплавов Гейслера (Al–Mn) изготавливают очень сильные постоянные магниты.

Mn – биоэлемент, в ничтожных количествах необходим для нормального развития организмов, так как играет существенную роль в обмене веществ. Растения на почвах, лишённых марганца, не растут, Mn катализирует образование хлорофилла и способность синтезировать витамин С. В крови человека и большинства животных содержание марганца $\cong 0,012$ мг/л, Mn ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков.

MnO₂ применяется в гальванических элементах, так как он хороший деполяризатор, в батарейках карманных фонарей, при получении хлора, в приготовлении каталитических смесей, в приготовлении глазурей и эмалей, для осветления стекла (MnO₂ переходит в Mn₂O₃, а освобождающийся кислород окисляет сернистые соединения, которые придают стеклу темную окраску). KMnO₄ – в медицине как антисептическое средство, при аналитических исследованиях, для получения хлора, кислорода. Красивый Уральский родонит (MnSiO₃) украшает станцию метро "Маяковская", ценные изделия из родонита хранятся в Петербурге.

Из ферромарганца изготавливают аноды. Соединения марганца входят в состав ускорителей "высыхания" масляной краски (в самом деле масло, входящее в состав краски не высыхает, а окисляется кислородом воздуха и полимеризуется).

Внутривенным вливанием раствора сульфата марганца удаётся спасти укушенных каракуртом – ядовитейшим из среднеазиатских пауков.

Надо помнить, что соединения марганца относятся к загрязнителям второго класса опасности, т.е. высокоопасные вещества, ПДК соединений марганца в атмосфере 10 мг/м³. Это накладывает определённые требования на сохранение чистоты окружающей среды при использовании соединений марганца.

Технеций используют в предохранении железа и малоуглеродистых сталей от ржавления: небольшие количества соединений Tc (например, пертехнатов – ингибиторов в количестве 0,0001 моля TcO₄⁻) инактивируют поверхность железа до 250 °С. Но широкому применению пертехнатов препятствует радиоактивность Tc. Изотоп ⁹⁹Tc подвергается β-распаду с периодом полураспада 2·10⁵ лет. Tc используется в научных исследованиях. Изотопы технеция, имеющие небольшой период полураспада (60 – 90 суток), применяются в качестве меченых атомов. Соединения технеция применяются в качестве ингибиторов коррозии в ядерных реакторах.

Рений очень ценен для электротехнической промышленности, нити электроламп из рения долговечнее вольфрама. Re используется в сплавах, в сочетании с Mo и W получают высокопрочные, пластичные, хорошо свариваемые сплавы, изделия из которых сохраняют свои свойства и форму в самых трудных условиях эксплуатации. Re – конструкционный материал в атомной технике. Рений все шире применяется в авиационной и космической технике, в качестве катализаторов в нефтехимической промышленности: Re–Pt катализатор увеличивает выход бензинов с высоким октановым числом.

По прочности на растяжение и твёрдости сплавы рения с платиной превосходят не только чистую платину, но и платиноиды – основной материал для изготовления различных эталонов. Получены очень тонкие нити из сплавов рения – торсионы, применяемые в приборах для навигации и управления различными видами движущихся аппаратов – от самолётов до космических кораблей.

Довольно широко используют рений в радиоэлектронике – это детали электровакуумных приборов, контакты.

4.5. ПОДГРУППА ХРОМА

4.5.1. Сравнительная характеристика

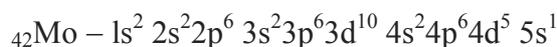
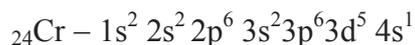
Хром – от греческого "хрома" – цвет, краска.

Хром выделен в чистом виде в 1854 году немецким химиком Бунзеном при электролизе его соединений.

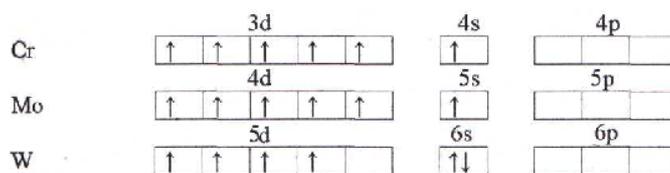
Молибден, открытый в 1778 году шведским химиком Шееле, получил свое название от минерала молибденита.

Вольфрам также был открыт Шееле в 1781 году, а получен в чистом виде лишь через 67 лет.

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



Строение внешних электронных оболочек атомов:



Основная форма существования – металлы; тип кристаллической решетки – кубическая объёмноцентрированная.

Некоторые атомные характеристики и физико-химические свойства элементов приведены в таблице.

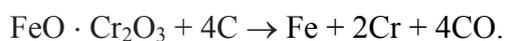
Элемент	Cr	Mo	W
Порядковый номер	24	42	74
Относительная атомная масса	51,996	95,94	183,85

Первый потенциал ионизации, В	6,77	7,10	7,98
Сродство к электрону, эВ	+0,98	+1,18	+1,23
Электроотрицательность	1,56	1,30	1,40
Степени окисления элемента в соединениях	+2, +3, +4, +5, +6	+2, +3, +4, +5, +6	+2, +3, +4, +5, +6
Основные природные соединения (в скобках название минералов)	FeO·Cr ₂ O ₃ (хромистый железняк)	MoS ₂ (молибденит)	CaWO ₄ (шеелит), (Fe, Mn)WO ₄ (вольфрамит)
Цвет в компактном состоянии	серебристый	серо-стальной	серовато-белый, блестящий
Цвет в порошкообразном состоянии	светло-серый	тёмно-серый	тёмно-серый
Содержание в земной коре, массовая доля в %	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Плотность ρ , г/см ³ , при 298 К	7,19	10,21	19,35
Температура кипения $t_{\text{кип}}$, °С	2680	4630	5680
Температура плавления $t_{\text{пл}}$, °С	1890	2620	3120
Стандартная энтропия S_{298}^0 , Дж/моль·К	23,64	28,62	32,64
Удельная теплоёмкость C_p^0 , Дж/моль·К	23,35	24,06	24,27
Стандартный электродный потенциал φ^0 , В, процессов $\text{Э}^{2+} + 2e = \text{Э}$ $\text{Э}^{+3} + 3e = \text{Э}$	-0,913 -0,744	-0,200	-0,15

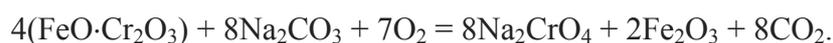
4.5.2. Получение

В свободном состоянии хром, молибден, вольфрам получают переработкой природных соединений, конечными продуктами которой являются оксиды CrO₃, MoO₃ и WO₃.

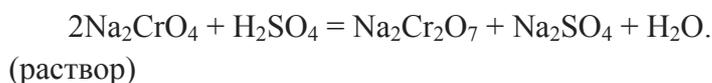
Поскольку хром используют в больших количествах для легирования сталей, обычно выплавляют феррохром, который получают восстановлением хромистого железняка:



Для получения чистого хрома Cr₂O₃ выделяют из хромистого железняка, который сплавляют с содой при доступе воздуха:



Образовавшийся хромат растворяют в воде и полученный раствор обрабатывают серной кислотой:



При концентрировании раствора выделяется дихромат Na, который восстанавливают углем:



Карбонат натрия отделяют от Cr_2O_3 растворением в воде.

Cr_2O_3 восстанавливают алюмотермически или кремнием:

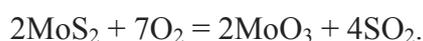


Оксид кальция добавляют для предотвращения образования силикатов хрома. При получении чистого хрома оксиды углеродом восстанавливать нельзя, так как образуются карбиды хрома.

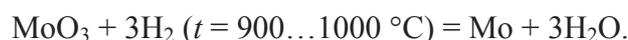
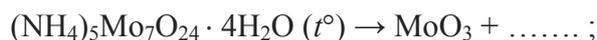
Чистый металлический хром в виде блестящего плотного осадка получают при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома(VI) CrO_3 (~ 25 %) и немного H_2SO_4 (~ 0,2 %).

Молибденовые руды подвергают флотации, концентраты перерабатывают пиро- или гидрометаллургически.

В пирометаллургическом процессе концентрат обжигают:



Гидрометаллургически Mo извлекают в виде парамолибдата аммония, термическим разложением которого получают MoO_3 , с последующим его восстановлением водородом или металлотермически (Ca, Al, Mg, Zn):



Mo выделяется в виде порошка. Компактный металл получают методом порошковой металлургии, который состоит в прессовании порошка Mo в заготовку и спекании заготовки. Заготовки имеют вид брусков или штабиков. Штабики Mo получают в стальных прессформах при давлении 300 МПа. Предварительное спекание проводят при 1100...1200 °C с целью

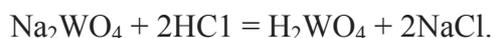
повышения прочности и электропроводности штабиков. Затем осуществляется высокотемпературное спекание пропусканием электрического тока, постепенно нагревающего штабики до 2200...2400 °С, при этом получается компактный металл. Спечённые штабики подвергаются механической обработке – ковке, протяжке.

При получении крупных заготовок Мо применяют дуговую плавку в вакууме.

Для получения особо чистого Мо и других тугоплавких металлов применяется электронно-лучевая плавка. В вакууме создаётся управляемый поток электронов с помощью электронно-лучевой пушки, который нагревает и расплавляет металл в плавильной камере. При температуре плавки происходит удаление примесей (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni и др.). Полученный Мо имеет чистоту 99,9 %.

Руды вольфрама обогащают флотацией, гравитацией, электростатическими и магнитными методами.

При получении вольфрама из вольфрамита – его сплавляют с содой в присутствии воздуха; образующийся вольфрамат Na извлекают из полученного сплава водой, а железо и марганец превращаются в нерастворимые в воде соединения Fe₂O₃ и Mn₃O₄. Из водного раствора действием соляной кислоты выделяют свободную вольфрамовую кислоту в виде аморфного жёлтого осадка:



Вольфрамовую кислоту прокаливают:



Компактный вольфрам получают восстановлением WO₃ водородом. Чистые Мо и W получают восстановлением галогенидов:



Очень чистые металлы получают электролизом расплавов.

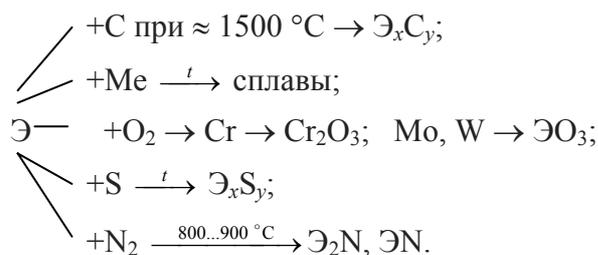
Для металлургии в производстве высококачественных специальных сталей Мо, W получают в виде сплавов с железом (ферромолибден, ферровольфрам).

4.5.3. Химические свойства

Взаимодействие с простыми веществами

В ряду напряжений Cr, Мо, W стоят перед водородом, но мало активны при обычных условиях, мало подвержены коррозии благодаря образованию на поверхности тонкой прочной плёнки оксидов.

С повышением температуры и при удалении защитной плёнки они способны взаимодействовать со многими элементами. В ряду Cr–Мо–W химическая активность понижается. По большинству физических и химических свойств Мо и W более схожи между собой и несколько отличаются от Cr.



В бинарных соединениях Cr, Mo и W проявляют все степени окисления от +2 до +6, однако наиболее устойчивы у Cr +3 и +6, у Mo +4 и +6, у W +6. Соединения в высших степенях окисления ковалентны и имеют кислотный характер. С понижением степени окисления кислотный характер соединений ослабляется.

С водородом Cr, Mo и W не образуют стехиометрических соединений, но поглощают его в большом количестве с образованием твердых растворов, особенно при нагревании.

Большинство галогенидов образуется при непосредственном взаимодействии металлов с галогенами при высоких температурах, хром образует ди-, три- и тетрагалогениды, а молибден и вольфрам еще и высшие – пента- и гексагалогениды.

С кислородом Cr, Mo, W при высоких температурах образуют различные оксиды, в которых проявляют основные степени окисления:

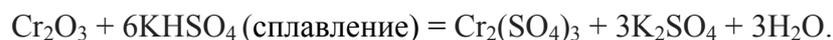
Степени окисления элемента	Cr	Mo	W
+6	CrO ₃ , красно-фиолетовый	MoO ₃ , белый	WO ₃ , жёлтый
+3	Cr ₂ O ₃ , зелёный	Mo ₂ O ₃ , чёрный	–
+2	CrO, чёрный	MoO _{0,95} , чёрный	–

Все оксиды при обычных условиях – твёрдые вещества, наиболее устойчивы из них Cr₂O₃, MoO₃ и WO₃, которые могут быть получены непосредственным взаимодействием металлов с кислородом.

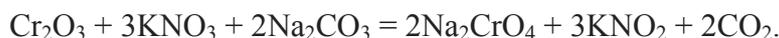
Другие оксиды получают в различных химических процессах: при разложении кислородсодержащих соединений, при восстановлении или окислении других оксидов:



Оксиды элементов в низшей степени окисления – сильные восстановители и проявляют основной характер. С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства. Cr₂O₃ – амфотерный оксид:



В щелочной среде Cr_2O_3 окисляется в Cr^{+6} , например, при сплавлении со смесью KOH с KClO_3 или Na_2CO_3 с KNO_3 :

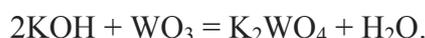


Известны гидраты $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$).

CrO_3 , MoO_3 и WO_3 – типичные кислотные оксиды – сильнейшие окислители. CrO_3 – единственный хорошо растворимый в воде оксид, образующий хромовую кислоту:

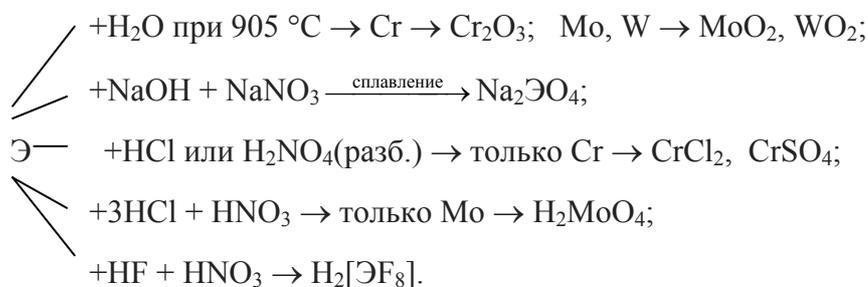


MoO_3 и WO_3 плохо растворимы в воде и их кислотная природа проявляется при растворении в щёлочах:

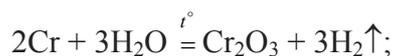
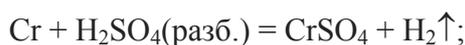


Cr , Mo , W образуют много соединений с S , Se , N , P , As , C , Si , B и другими неметаллами. Большинство этих соединений нестехиометричны (бертоллиды) и их составы не соответствуют определённой степени окисления. Нитриды (Mo_2N , Cr_2N) являются соединениями интерметаллидного типа, обладают электропроводностью. Карбиды, силициды, бориды имеют высокую твёрдость, тугоплавкость, химически стойкие.

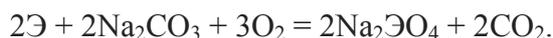
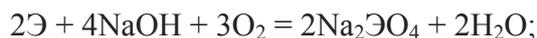
Взаимодействие со сложными веществами



С плавиковой кислотой реагирует только Cr , образуя CrF_2 ;



Mo медленно реагирует с HNO_3 и быстрее с царской водкой и со смесью HNO_3 и HF , с H_2SO_4 (конц.) с образованием $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В присутствии окислителей взаимодействуют со щёлочами и щелочными карбонатами с образованием хроматов, молибдатов, вольфраматов:

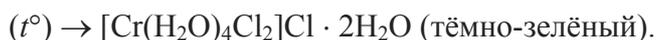


4.5.4. Важнейшие соединения Cr, Mo, W

Галогениды, отвечающие низшим степеням окисления металла, можно получить и при взаимодействии металлов с галогенводородами: $\text{Cr} + 2\text{HГ} (t^\circ) = \text{CrГ}_2 + \text{H}_2$ или восстановлением галогенидов этих элементов в более высоких степенях окисления:



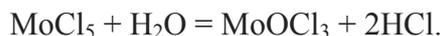
CrF_3 и CrI_3 получают в виде кристаллогидратов взаимодействием Cr(OH)_3 с HF и HI . Безводный CrCl_3 растворяется в воде очень медленно, а гидратированный CrCl_3 – очень быстро и растворимость его велика. В водном растворе при нагревании $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подвергается следующим превращениям



При кристаллизации из холодного и горячего растворов выделяются указанные гидратные изомеры.

Галогениды элементов в низших степенях окисления являются сильными восстановителями, склонны к комплексообразованию.

Галогениды элементов в высших степенях окисления – летучие соединения с ковалентным типом связей, легко гидролизующиеся в воде с образованием оксогалогенидов:



Многие галогениды склонны к реакциям диспропорционирования;

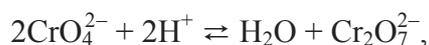


Ионы Cr^{2+} в растворе легко окисляются, эта большая восстановительная активность Cr^{2+} используется для поглощения кислорода.

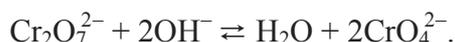
Много простых и комплексных соединений известно для Cr^{+3} , а число соединений Mo^{+3} , W^{+3} невелико.

Известно много соединений Cr^{+6} , Mo^{+6} , W^{+6} – это прежде всего кислоты типа $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ и $\text{H}_2\text{Э}_2\text{O}_7$ и соответствующие им соли. Хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – кислоты средней силы, существует только в водных растворах.

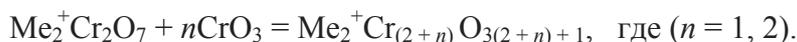
В кислой среде жёлтый хромат-ион переходит в оранжевый дихромат-ион:



И, наоборот, под действием щёлочи дихромат-ион превращается в хромат-ион:

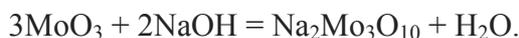
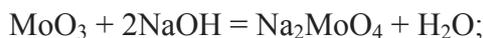


Хроматы и дихроматы – сильные окислители. При подкислении концентрированных растворов дихроматов ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ переходят в $(\text{Cr}_3\text{O}_{10})^{2-}$ и $(\text{Cr}_4\text{O}_{13})^{2-}$ – что сопровождается появлением красной окраски:



Из растворов могут быть выделены трихроматы $\text{Me}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и тетрахроматы $\text{Me}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. При действии воды три- и тетрахроматы разлагаются на $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и соответствующий дихромат.

Аналогично молибденовая и вольфрамовая кислоты: H_2MoO_4 и H_2WO_4 при сплавлении со щелочами или оксидами других металлов образуют молибдаты и вольфраматы и изополимолибдаты и изополивольфраматы:



Изополисоединения Mo^{+6} имеют различный состав: $\text{Me}_2^+\text{Mo}_n\text{O}_{(3n+1)}$ ($n = 2, 3, 4$), $\text{Me}_6^+\text{Mo}_n\text{O}_{(3n+3)}$ ($n = 6, 7$), $\text{Me}_4^+\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Еще более разнообразные изополисоединения образует W^{+6} . Различные изополисоединения, например, содержащие анионы: $(\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{21})^{(6-n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$ – получаются при добавлении к растворам $\text{Me}_2^+\text{MoO}_4$, Me_2^+WO_4 кислот. Состав изополисоединений зависит от условий: температуры, концентрации растворов, pH, длительности взаимодействия.

Для Mo и W характерно образование гетерополикислот, содержащих в анионе, кроме кислорода и молибдена (или вольфрама), какой-либо другой элемент: P, Si, B, Te и другие – до 35 элементов. Гетерополисоединения образуются при подкислении смеси двух или нескольких простых солей (Na_2MoO_4 , Na_2SiO_3) или при смешении соответствующих кислот:



Тенденция к полимеризации возрастает от Cr к W, известно много производных полимерных оксоанионов типа $\text{Э}_n\text{O}_{(3n+1)}$ и других, более сложных по составу и строению.

Продуктами восстановления Cr^{+6} являются производные Cr^{3+} . В нейтральной среде образуется $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

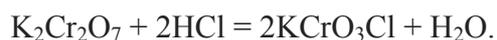


в щелочной – гидроксохромиты:



Хроматы в щелочной среде являются менее энергичными окислителями, чем бихроматы в кислой среде.

Взаимодействие ионов Cl^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ не является окислительно-восстановительным. При смешивании на холоду концентрированных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HCl выделяются крупные игольчатые оранжевые кристаллы хлорхромата калия:



При нагревании смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HCl выделяется хлористый хромил:

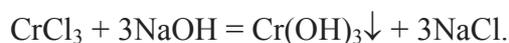


Наибольшая окислительная активность хроматов проявляется в кислой среде:



Хроматы и бихроматы при сильном нагревании разлагаются с образованием Cr_2O_3 или хромитов. Бихроматы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – исходные вещества для получения различных соединений хрома. Они окисляют I^- , H_2S , SO_2 , Fe^{2+} и другие восстановители.

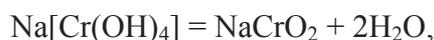
Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ осаждается из растворов солей Cr^{3+} в виде зеленовато-серого студенистого осадка:



$\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен, при взаимодействии со щелочами образует гидроксохромиты типа $\text{Me}_n^+[\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$, где $n = 1, 2, 3$ и растёт с увеличением концентрации щелочи:

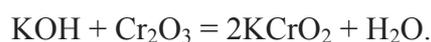


При прокаливании гидроксохромиты обезвоживаются и переходят в безводные хромиты:



являющиеся солями не выделенной в свободном состоянии хромистой кислоты HCrO_2 .

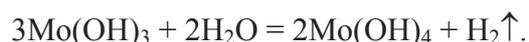
Хромиты образуются также при сплавлении Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ со щелочами или основными оксидами:



При растворении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в кислотах образуются соли Cr^{3+} .

Известно очень много простых и комплексных соединений Cr^{+3} : моно- и полиядерных: аммин-, аква-, ацидо-. Катионные комплексы Mo^{+3} и W^{+3} редки.

$\text{Mo}(\text{OH})_3$ плохо растворим в воде и кислотах, его получают обработкой соединений Mo^{+3} щелочами и аммиаком. $\text{Mo}(\text{OH})_3$ – сильный восстановитель, взаимодействует с водой с выделением водорода:



При частичном восстановлении вольфрамовых щелочных и щелочноземельных металлов, например, водородом при нагревании, образуются вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 ($0,3 < x < 0,9$) – нестехиометрические соединения. В них один валентный электрон атома W делокализуется в решётке подобно электрону в металлах. Поэтому эти соединения обладают металли-

ческим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, т.е. свойствами, типичными для металлов.

4.5.5. Применение

Наиболее широкая область применения Cr, Mo, W – металлургия, где эти металлы используются в качестве важнейших легирующих компонентов в производстве специальных сортов сталей и сплавов, придавая высокую коррозионную стойкость, износостойчивость, твёрдость и жаропрочность.

Хром широко используется для хромирования – получения гальванических покрытий, защищающих конструкции из другого металла от коррозии. Интересно, что электролит хромировальной ванны должен содержать не трехвалентный хром Cr^{+3} , а хромовую кислоту, т.е. шестивалентный хром. Хромовые покрытия бывают двух видов: декоративные и твёрдые. В декоративных покрытиях (на часах, дверных ручках и др.) слой хрома наносится на подслоу другого металла – никеля или меди, которые защищают металл от коррозии; тонкий слой хрома (0,0002...0,005 мм) придаёт изделию парадный вид.

В твёрдых покрытиях хром наносят на сталь значительно более толстым слоем ~ до 0,1 мм, но без подслоев. Такие покрытия повышают твёрдость и износостойкость стали, уменьшают коэффициент трения. Хром можно наносить и диффузионным способом в печах, где стальную деталь помещают в порошок хрома и нагревают в восстановительной атмосфере при 1300 °С; на поверхности детали образуется обогащенный хромом слой толщиной 0,08 мм. Твёрдость и коррозионная стойкость этого слоя значительно больше, чем твёрдость стали в массе детали.

Твёрдость хрома наибольшая по сравнению с другими металлами таблицы Менделеева, он применяется для получения специальных сталей (инструментальные и жаростойкие). Из содержащих Cr сталей изготавливают лопатки газовых турбин, детали реактивных двигателей, стволы огнестрельных орудий, броневые плиты, несгораемые шкафы. Стали с содержанием более 13 % хрома почти не ржавеют и применяются для изготовления подводных частей кораблей, для постройки корпусов подводных лодок. Во всех нержавеющей сталях есть Cr (холодильники, стиральные машины, столовые вилки и ложки).

Хром входит в состав многих жаростойких сплавов, например, нихрома (80 % Ni, 10 % Cr), который применяется в электронагревательных приборах, он выдерживает длительное нагревание до 1100 °С. Сплав, содержащий 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si, остальное Fe, – устойчив до 1300 °С.

Многие соединения Cr применяются как окислители: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , CrO_3 , или восстановители (соли Cr^{+3}) в различных химических производствах, в качестве абразивных материалов, катализаторов. Дихроматы K, Na, NH_4^+ применяют в производстве спичек, красок, взрывчатых веществ. Хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и сульфат хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ применяют как протраву при окрашивании тканей, для дубления кож, окраски керамики. Многие соединения хрома используются для приготовления масляных красок: PbCrO_4 – "жёлтый крон", SrCrO_4 – "стронциановый жёлтый".

Древесину делают более стойкой, пропитывая её специальными растворами, в состав которых входят хроматы, бихроматы, ZnCl_2 , CuSO_4 , Na_3AsO_4 и др. Пропитка во много раз увеличивает стойкость древесины к действию грибков, насекомых, пламени.

Оксид хрома(III) используется для изготовления хромистых кирпичей хромомagneзитов, применяемых в рабочем пространстве металлургических печей и других металлургических устройствах. Оксид хрома(VI) применяется как компонент электролитов хромирования.

Хромовая смесь – смесь насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ с концентрированной H_2SO_4 – используется для мытья химической посуды и требует осторожного с ней обращения.

Cr содержится в крови 0,012...0,035 % – это микроэлемент, хотя его роль как микроэлемента изучена недостаточно, но важная биогенная роль не вызывает сомнений, он входит в состав некоторых окислительно-восстановительных ферментов, в состав пепсина, расщепляющего белки в пищеварительном тракте, участвует в регуляции усвоения глюкозы тканями организма.

Интерес к Mo появился после того, как была разгадана тайна большой остроты самурайских мечей, которые содержат в себе молибден. Начало разгадки положил в 30-х годах XX столетия выдающийся русский металлург П.П. Аносов.

Добавка к броневой стали 1,5...2 % Mo делает её непробиваемой для снарядов, а Mo в сочетании с хромом и вольфрамом в стали необычайно повышает твёрдость и химическую устойчивость. Около 80 % всего добываемого молибдена расходуется на производство специальных сортов стали. Mo – материал электровакуумной техники, он обладает высокой прочностью, очень тугоплавок и впаивается в стекло – специальный сорт, называемый "молибденовым стеклом".

В электровакуумных приборах используют и вольфрам. Mo и W находятся в электрических лампочках и в электронных лампах. Из сплава Mo с танталом изготавливают лабораторную посуду, применяемую в химических лабораториях вместо платиновой.

Mo – необходимый элемент для растений, животных и человека, он участвует в процессах ферментативного восстановления веществ, способствующих фиксации азота и превращению пуринов. При недостатке его в почве растения не плодоносят и погибают из-за заболеваний. Особенно эффективен Mo на кислых почвах.

Но вреден избыток молибдена, он виновник болезни – подагры, когда в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворённые в мочевой кислоте соли.

MoS_2 – полупроводниковый материал, он применяется для изготовления термоэлементов с высоким КПД, используется как твёрдая смазка движущихся электрических контактов, деталей, работающих при повышенной температуре.

Молибдат аммония – важный компонент микроудобрений, необходимый растениям. Оксиды MoO_3 и WO_3 используются в производстве керамики и эмалей. Соли молибденовой кислоты применяются как катализаторы, добавляются в дубильные растворы

W – самый тугоплавкий металл, его значение в изготовлении электрических лампочек трудно переоценить, волосок электролампы – это монокристалл вольфрама толщиной всего в несколько сотых долей миллиметра. Из вольфрама изготовлены антикатоды рентгеновских трубок. На основе W изготавливают сверхтвёрдые сплавы: победит, стелит, "ВК", – которые припаиваются к резцу; эта напайка является рабочей частью режущего инструмента. Составная часть сверхтвёрдых материалов – карбиды вольфрама и молибдена (78...88 % W или Mo, 6...15 % Co, 5...6 % C), которые получают спеканием. Они не теряют твердости при 1000 °C. Mo и W – сугубо стратегические материалы. Из вольфрамовой стали и других сплавов, содержащих вольфрам или его карбиды, изготавливают танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей.

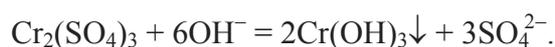
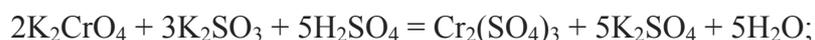
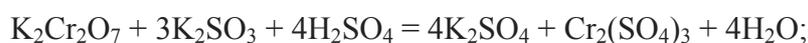
Mo и W используют в лабораторных приборах для создания высоких температур. Трубчатые печи с молибденовой обмоткой, помещённой в защитную атмосферу (H_2 или пар CH_3OH), могут длительное время поддерживать температуру 1400 °C, печь с вольфрамовым нагревателем, находящимся в вакууме, даёт ≈ 2500 °C.

Все большее практическое значение приобретают различные композиционные материалы, содержащие Cr, Mo, W и элементы подгруппы железа, в том числе керметы (керамика + металл).

Керметы получают спеканием смесей порошков металлов и неметаллических компонентов: тугоплавких оксидов, карбидов, боридов и др. Эти материалы сочетают в себе тугоплавкость, твёрдость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью и другими свойствами металлов.

Вольфрамовые бронзы используются как полупроводниковые материалы. Фосфорновольфрамовая гетерополикислота применяется для производства лаков и ярких, устойчивых на свету красок. Раствор Na_2WO_4 придаёт тканям огнестойкость и водонепроницаемость, а вольфраматы щёлочноземельных металлов, кадмия и редкоземельных элементов применяются при изготовлении лазеров и светящихся красок. Многие соединения Cr, Mo, W применяются в качестве катализаторов.

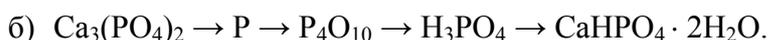
Растворимые соединения хрома ядовиты, особенно соединения хрома Cr^{+6} . Обезвреживание сточных вод после хромирования сводится к восстановлению соединений хрома +6 в соединения хрома +3 с последующим переводом в осадок в виде гидроксида хрома:



5. ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Вариант 1

1. Некоторый элемент образует гидрид ЭН_3 , массовая доля водорода в котором равна 1,245 %. Какой элемент образует гидрид?
2. Показать, возможны ли такие соединения калия с кислородом, в которых содержались бы 17 % кислорода и 45,1 % кислорода.
3. Сколько граммов одномолярного раствора едкого натра потребуется для перевода в бериллат хлористого бериллия, содержащегося в 600 г 6%-ного раствора?
4. Какое количество борной кислоты можно получить из аморфного бора при окислении его 65,3%-ной азотной кислотой, если последней израсходовано 1 литр (плотность раствора кислоты 1,4 г/мл).
5. Соединение содержит 42,86 % углерода и 52,14 % кислорода. Относительная плотность этого газа по хлору 0,396. Определить формулу вещества и его относительную плотность по воздуху.
6. Составить в молекулярной и ионной формах уравнения реакций между силикатом калия и следующими веществами: а) серной кислотой; б) хлоридом магния; в) оксидом углерода(IV) в присутствии воды. Как гидролизуете силикат калия?
7. Для синтеза аммиака в промышленности используют два газа, исходные концентрации которых были по 4 моль/л. Рассчитать константу равновесия реакции ($T = \text{const}$), если равновесная концентрация аммиака составляет 2 моль/л. Какие условия способствуют увеличению выхода продукта в этом процессе? Почему на практике процесс ведут при $T > 650 \text{ K}$?
8. Осуществите превращение:
 - а) $\text{P} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{HPO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;



9. Массовая доля озона в смеси с кислородом составляет 10 %. Рассчитать массу водорода, который необходим для реакции с 8 г такой смеси. При взаимодействии водорода с обеими аллотропическими модификациями кислорода образуется вода.

10. Какой объём хлора при 15 °С и 760 мм рт. ст. потребуется для окисления (до свободного йода) иодида натрия из золы, полученной сжиганием 10 тонн морских водорослей, если содержание в них NaI составляет 0,64 %?

11. Рассчитать эквивалентную массу KMnO_4 в реакции:

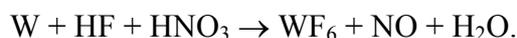


Какая масса H_3PO_4 образуется, если в реакции участвовало 17 г фосфина?

12. Какая масса гексацианоферрата(III) калия получится при взаимодействии 14 л хлора (н.у.) с 1 кг раствора гексацианоферрата(II) калия с массовой долей 32 %?

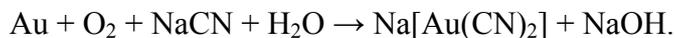
13. Для осаждения калия из 0,15 г хлористой соли, содержащей примеси, потребовалось 0,41 г платинохлористоводородной кислоты. Определить степень чистоты соли.

14. Вольфрам растворяется в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ по схеме:



Расставить коэффициенты в уравнении и вычислить эквивалентные массы окислителя и восстановителя.

15. Вычислить, сколько цианида натрия потребуется для извлечения самородного золота из 10 т золотоносной породы, содержащей 0,01 % Au по массе. Реакция протекает по схеме:



16. Состав одного соединения ртути с кислородом 96,23 % Hg; 3,77 % O. Второе соединение ртути с кислородом массой 43,32 г при прокаливании выделяет 2345 мл кислорода при 1,05 атм. и 27 °С. Каковы формулы соединений?

17. Какая масса ванадата аммония с массовой долей примесей 25 % потребуется для получения 9,1 г оксида ванадия(V)? Какой объём аммиака (н.у.) при этом выделится? Выход аммиака составляет 70 %.

Вариант 2

1. Определить объём водорода, выделившегося при обработке раствором гидроксида натрия смеси, полученной при сплавлении 6 г магния с 45 г оксида кремния(IV).

2. Известно, что 0,43 г металла при реакции с водой вытесняют 123,2 мл газа, измеренного при нормальных условиях, и что 1,56 г этого металла вступает во взаимодействие с 1,415 г хлора. Какой это металл?

3. Какое количество фарадеев электричества надо пропустить через расплавленный карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$), чтобы получить 1 кг металлического магния?

4. Какое количество трифторида алюминия и 40%-ного раствора плавиковой кислоты потребуется для получения 39,6 г гексафторалюминиевой кислоты состава $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$?

5. Определите pH и α % 0,001 М раствора угольной кислоты, имея в виду только первую степень её электролитической диссоциации.

6. Для получения кремния из оксида кремния(IV) в качестве восстановителя применяют кокс: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$. Рассчитать массу оксида кремния(IV), которую можно восстановить с помощью кокса массой 50 кг (массовая доля углерода в коксе составляет 95 %).

7. Определить объём (н.у.) газа, который образуется при взаимодействии 0,075 моль-эквивалентов меди с разбавленной азотной кислотой. С какими веществами может реагировать выделяющийся газ?

8. При взаимодействии газообразного трёххлористого фосфора с хлором выделилось 92,6 кДж теплоты. Написать уравнение реакции и вычислить объём хлора, вступившего в реакцию.

9. Какой объём воздуха и какую массу воды надо взять для превращения оксида серы(IV) объёмом 10 литров (н.у.) в серную кислоту? Объёмная доля кислорода в воздухе составляет 20,95 %, а массовая доля – 23,1 %.

10. Раствор 3,8 г йода в 100 г хлороформа кипит при 61,78 °С. Определить состав молекулы йода. Эбуллиоскопическая постоянная растворителя равна 3,88°. Температура кипения чистого хлороформа 61,2°.

11. Под действием HNO_3 манганаты диспропорционируют по схеме:



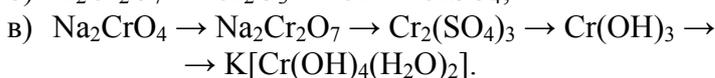
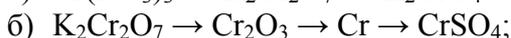
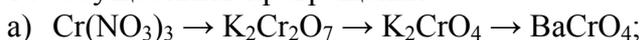
Какой объём раствора HNO_3 ($\rho = 1,185$ г/мл) с массовой долей 30 % необходим для того, чтобы получить 9,48 г перманганата калия. Какая масса оксида марганца(IV) образуется?

12. При насыщении хлором гидроксида железа(III), взвешенного в растворе KOH, образуется K_2FeO_4 . Написать уравнение реакции.

Что происходит со взвесью малорастворимого карбоната железа(II) в воде: а) при насыщении её диоксидом углерода; б) при стоянии на воздухе? Написать уравнения реакций.

13. Сколько нужно по объёму израсходовать царской водки для растворения 10 г металлической платины, превращающейся в $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$? Плотность концентрированного раствора HCl ($\omega = 39,11$ %) равна 1,2 г/мл, плотность концентрированного раствора HNO_3 ($\omega = 99,67$ %) равна 1,52 г/мл.

14. Осуществить превращения:



15. При взаимодействии 3,92 г гидроксида меди(II) и 150 мл водного раствора аммиака массовой долей NH_3 25 % и плотностью 0,907 г/мл образовался раствор гидроксида тетраамминмеди(II). Определите массовую долю (%) этого вещества в полученном растворе.

16. Из скольких атомов состоит молекула парообразного кадмия (атомная масса 112,4), если 1,686 г его паров, полученных при температуре кипения и приведённых к н.у., занимает объём 336 мл?

17. Написать уравнение реакции растворения тантала в смеси азотной и плавиковой кислот, если тантал окисляется до гептафторотанталата(V) водорода, а азотная кислота восстанавливается до оксида азота(II).

Вариант 3

1. При действии воды на гидрид металла массой 0,84 г выделился водород, объём которого 896 мл (н.у.). Определить, гидрид какого элемента был взят, если известно, что этот элемент проявляет степень окисления +2.

2. При взаимодействии 1 г амальгамы натрия с водой был получен раствор щелочи, для нейтрализации которого пошло 50 мл раствора соляной кислоты с титром 0,00365 г/мл. Определить содержание натрия в амальгаме.

3. При растворении 1 моля безводного хлорида кальция выделяется 72,77 кДж теплоты. Тепловой эффект растворения шестиводной соли равен – 18,02 кДж. Найти тепловой эффект гидратации соли.

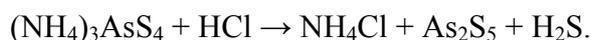
4. Какой объём 1 М раствора NaOH надо затратить для нейтрализации 200 г 3%-ного раствора H_3BO_3 ? Что получается при нейтрализации?

5. Составить уравнения реакций между углеродом и следующими веществами: а) водородом; б) кислородом (взятым в избытке); в) кальцием; г) оксидом меди(II); д) оксидом железа(III). Указать, какую роль (окислителя или восстановителя) играет углерод в этих реакциях.

6. Вычислить массу кремния, которая может прореагировать с горячим раствором щелочи объёмом 200 мл (массовая доля NaOH 35 %, плотность раствора 1,38 г/мл). Определить объём водорода, выделяющегося в результате этой реакции.

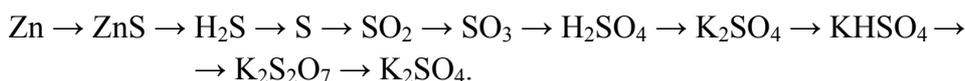
7. Монооксид азота получают действием азотной кислоты (разб.) на медь. Определить объём (мл) 14,3%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,08$ г/мл), затраченного на реакцию, если получено 4,48 л (н.у.) газа.

8. При подкислении раствора тиосоли $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ выделяется H_2S и образуется нерастворимый сульфид As_2S_5 по схеме:



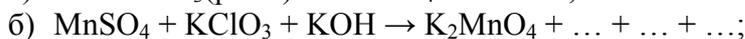
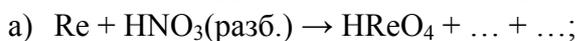
Какой объём H_2S выделится при обработке 0,1 моля тиосоли 0,2 молями соляной кислоты?

9. Осуществить превращения:



10. Йодная настойка представляет собой 5%-ный раствор йода в спирте. Сколько потребуется по объёму 0,5 н. раствора тиосульфата натрия для обесцвечивания 6 г настойки йода?

11. Дописать и уравнять химические реакции:



12. Составить уравнение реакции, происходящей при сплавлении рутения со смесью гидроксида калия и хлората натрия. Какая масса рутената калия образуется, если в реакции участвует 3,24 г рутения, в котором массовая доля примесей 7 %?

13. Какое количество хлорного железа и желтой кровяной соли требуется для получения 1 кг берлинской лазури?

14. Образец сплава, содержащего железо, массой 40 г растворили в избытке серной кислоты. К полученному раствору добавили раствор с массовой долей дихромата калия 14 % до полного окисления соединений железа(II). Масса раствора дихромата калия, пошедшего на реакцию, составила 210 г. Определите массовую долю железа в сплаве.

15. Написать уравнение реакции растворения золота в "царской водке". Какая масса золота растворилась, если выделилось 28 л оксида азота(II) при нормальных физических условиях)?

16. По величине произведения растворимости определить количество граммов CdS, содержащихся в 500 мл насыщенного раствора.

$$IP_{CdS} = 3,6 \cdot 10^{-29}.$$

17. Гидроксид скандия получают из растворов солей скандия, действуя тиосульфатом натрия:



Какова масса полученного $Sc(OH)_3$, если в результате реакции выделилось 56 л оксида серы(IV) при нормальных физических условиях?

Вариант 4

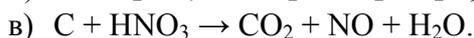
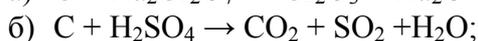
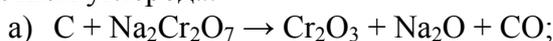
1. При восстановлении водородом 4,975 г оксида двухвалентного металла было получено 3,91 г металла. Оксид какого металла был взят для опыта? Какой объём водорода (н.у.) прореагировал в данном опыте?

2. Определить титр и нормальность 8%-ного раствора KOH, если плотность этого раствора 1,065 г/мл.

3. Вычислить массу известняка, который надо взять для получения гашеной извести массой 500 кг, если массовая доля карбоната кальция в известняке составляет 90 %. Написать уравнения соответствующих реакций.

4. Определить $[H^+]$, pH и α % 0,001 М раствора борной кислоты, принимая во внимание только первую ступень её диссоциации.

5. Расставить коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций с участием углерода:



Какую роль: окислителя или восстановителя играет углерод?

6. Кремний, полученный из оксида кремния(IV) массой 30 г по реакции восстановления оксида углеродом, сплавил с магнием. К продукту реакции прилили соляную кислоту (в избытке). Рассчитать объём газа, приведённого к н.ф.у., который выделился при этом. Написать уравнения всех реакций.

7. Сырьем для синтеза диоксида азота в промышленности является аммиак. Составить уравнения реакций. Какой объём (н.у.) диоксида азота можно получить из 10 моль аммиака, если выход продукта составляет 40 %? Привести уравнение получения азотной кислоты в промышленности, исходя из диоксида азота.

8. Для получения белого фосфора P_4 прокаливают в электропечи 1 т фосфоритной руды, содержащей 64,5 % ортофосфата кальция, в смеси с избытком кварцевого песка и угля. Рассчитать массу продукта, если практический выход равен 85 %.

9. Какое количество теплоты выделится при сгорании теллура массой 0,8 г, если для $TeO_2(к)$ $\Delta H^\circ = -321,7$ кДж/моль.

10. Какой объём газообразного хлора при нормальных условиях можно получить из баллона с жидким хлором ёмкостью 20 литров, если плотность жидкого хлора 1,5 г/см³?

11. Оксид лантана(III) получается разложением нитрата при нагревании: $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Какая масса нитрата лантана разложилась, если при этом образовалось 11,2 л диоксида азота (н.у.)?

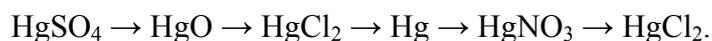
12. На осаждение ионов Fe^{3+} из 150 мл раствора сульфата железа-калия потребовалось 72 мл 2,15 н. раствора щёлочи. Вычислить молярную и нормальную концентрацию раствора $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$.

13. Для растворения осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$ было израсходовано 40 мл соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл). Какое количество $\text{Co}(\text{OH})_3$ было подвергнуто растворению?

14. Определить процентное содержание $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в техническом продукте, если 1 г последнего в кислой среде окисляет 3,38 г йодида калия?

15. Пирометаллургический процесс извлечения меди из сернистых руд выражается схемой: $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSiO}_3 + \text{SO}_2$. Какая масса меди получится из 5,8 г сульфида, содержащего 5% примесей, а выход реакции составляет 90 % от теоретического? Какой объём (н.у.) займёт выделившийся оксид серы(IV)?

16. Осуществить химические превращения:



17. Из 1 г химически стойкого циркониевого сплава было получено 0,88 г диоксида циркония, 0,334 г оксида железа(II) и 0,17 г оксида алюминия. Определить процентное содержание этих металлов в сплаве.

Вариант 5

1. На восстановление 4,8 г оксида металла(III) израсходовано 2,016 л водорода при нормальных физических условиях. При растворении образовавшегося металла в соляной кислоте выделилось 1,344 л (н.у.) водорода. Определить неизвестный металл.

2. Сколько потребуется смешать по объёму 52%-ного раствора NaOH с плотностью 1,56 г/мл и воды для приготовления 1 тонны 16%-ного раствора NaOH ?

3. Жесткость воды обусловлена присутствием в ней гидрокарбоната кальция (массовая доля 0,01 %) и гидрокарбоната магния (массовая доля 0,01 %). Рассчитать массу гидроксида кальция, который потребуется для устранения жесткости воды массой 30 кг.

4. Алюминий массой 5,4 г сплавил с серой, полученный продукт подвергли полному гидролизу. Продукт гидролиза прокалили и растворили в соляной кислоте. Рассчитать массу кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который может быть выделен из полученного раствора.

5. Массовая доля углерода в угле 95 %. Рассчитать массу этого угля, которая потребуется для восстановления до металла 54 г оксида олова(II). Углерод восстанавливается до оксида углерода(II).

6. Представьте формулы минералов нефелина $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и талька $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ в виде соединения оксидов. Рассчитайте массовую долю кремния и оксида кремния(IV) этих минералов.

7. Проводят термическое разложение 0,46 моль нитрата калия. После охлаждения сосуда получают твердое вещество А. Его растворяют в воде, добавляют избыток раствора хлорида аммония и смесь нагревают. Определить объём (н.у.) образующегося при этом газа. С чем взаимодействует выделяющийся газ?

8. Газообразный белый фосфор P_x сгорает в избытке кислорода. Объёмное отношение реагирующих веществ равно 1 : 5. Определить состав молекулы белого фосфора.

9. Какой объём концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/мл, в которой массовая доля кислоты составляет 98 %, надо взять для полного растворения меди массой 8

г? Какой объём оксида серы(IV), измеренный при нормальных условиях, выделится при этом?

10. Коробка противогаса содержит 40 г активированного угля. Определить, какое весовое количество хлора может быть адсорбировано противогазом, если 1 г активированного угля адсорбирует 235 мл хлора при н.у.

11. Окисление нитрата церия(III) перманганатом калия легче осуществляется в щелочной среде. Реакция идёт по схеме:



Какая масса диоксида церия образовалась, если в реакцию вступило 0,025 л 0,2 н. раствора KMnO_4 ?

12. Известно, что соединения $\text{H}_2\text{JrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются сильными двухосновными кислотами, а соединение $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – очень слабой кислотой. Составить координационные формулы этих соединений, координационное число Jr, Pt, Os равно 6.

13. Сколько часов надо вести электролиз раствора FeSO_4 , чтобы при силе тока в 2 ампера выделилось на катоде 279,2 г чистого железа?

14. Оксид хрома(VI) массой 5 г взаимодействует с 2,24 л аммиака при нормальных физических условиях. Твёрдый продукт реакции сплавили с избытком гидроксида натрия, а затем подействовали на реакционную смесь избытком раствора серной кислоты. Какая масса кристаллогидратов может быть выделена из полученного раствора?

15. Медная пластинка массой 101,87 г опущена в раствор нитрата серебра(I). Через некоторое время масса пластинки стала равной 118,61 г. Сколько меди перешло в раствор?

16. Какой объём 0,25 н. раствора сульфида натрия требуется для осаждения в виде сульфидов ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , если в растворе содержится 1,5 г нитратов цинка, кадмия, ртути(II) в соотношении 4 : 1 : 5?

17. Оксид ванадия(II) является нестехиометрическим соединением VO_{1+x} ($-0,25 \leq x \leq +0,25$). Рассчитать массовую долю (%) ванадия при наименьшем и наибольшем значении x .

Вариант 6

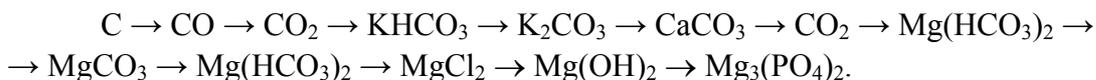
1. Вычислите объём водорода (н.у.), требующийся для полного гидрирования 47,6 г изопрена.

2. Щелочной металл массой 2,66 г поместили в избыток молекулярного хлора. Полученное твердое вещество растворили в воде, к раствору добавили избыток раствора нитрата серебра. При этом выпал осадок массой 2,87 г. Какой металл был взят?

3. Образец доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ массой 200 г содержит некарбонатные примеси (массовая доля примесей 8 %). Рассчитать объём газа, который выделится при действии избытка соляной кислоты на данный образец доломита (условия нормальные).

4. Смесь алюминия и цинка массой 21,1 г растворили в водном растворе щёлочи, получив водород объёмом 14,56 г при н.ф.у. Вычислить массовую долю металлов в смеси.

5. Осуществить следующие превращения:



6. Смесь карбоната натрия и карбоната калия массой 20 кг сплавили с оксидом кремния (IV). Из реакционной смеси выделили силикат натрия массой 12,2 кг. Вычислить массовую долю Na_2CO_3 в исходной смеси карбонатов.

7. Найти окислительно-восстановительные эквиваленты окислителя и восстановителя в реакции окисления P до H_3PO_4 (HNO_3 восстанавливается до NO). С чем взаимодействует NO?

8. Соединение P_xH_y содержит 6,11 % водорода. Плотность пара этого соединения по аргону равна 1,652. Установить его истинную формулу.

9. Какую массу раствора с массовой долей серной кислоты 70 % можно получить из пирита массой 200 кг, содержащего FeS_2 и посторонние примеси, массовая доля которых 10 %. Выход серной кислоты 80 %.

10. Смесь водорода и хлора 269,4 мл прореагировала без изменения объёма. Полученная газовая смесь была пропущена в раствор йодида, из которого было выделено 0,254 г йода. Определить объёмный состав исходной смеси в процентах.

11. В кислых растворах соединения церия(IV) выступают как сильные окислители: $\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CeCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Определить массу гидроксида церия(IV), вступившего в реакцию, если при этом выделилось 3,584 л хлора (н.у.), а потери хлора составили 20 %.

12. Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксидов железа(III), кобальта(III) и никеля(III) с концентрированными и разбавленными соляной и азотной кислотами.

13. Сколько металлического никеля 98,6%-ной чистоты было растворено в азотной кислоте плотностью 1,2 г/мл, если её было израсходовано 120 мл?

14. Смесь кристаллогидрата нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нитрата алюминия массой 22,35 г растворили в воде и добавили гидроксид натрия и избыток бромной воды. К полученному раствору прилили раствор гидроксида бария. Образовался осадок массой 5,06 г. Каковы массовые доли солей в исходной смеси?

15. Сколько электричества необходимо для электрохимической очистки (рафинирования) 1 т черновой меди, если выход по току составляет 98,5 %?

16. Какое количество склянок ёмкостью 200 мл можно наполнить металлической ртутью (плотность $13,55 \text{ г/см}^3$), полученной восстановлением 314,4 кг чистой киновари?

17. При сплавлении M_2O_5 , где M—Nb или Ta, с K_2CO_3 образуются K_3MO_4 . После растворения сплава в воде и подкисления раствора выпадает осадок полигидрата соответствующего M_2O_5 . Составить уравнения реакции.

Вариант 7

1. Найти массовую долю растворённого вещества в растворе, полученном при добавлении 4,6 г натрия к 40 г 10%-ного раствора гидроксида натрия.

2. В соединении калия с кислородом массовая доля металла составляет 44,8 %. Определить простейшую формулу этого соединения.

3. Металл, проявляющий степень окисления +2, массой 30 г растворили в соляной кислоте. Из полученного раствора выделили хлорид металла, который растворили в воде и добавили избыток карбоната натрия. Образовался осадок массой 105 г. Определить, какой металл был взят?

4. Сколько времени надо пропускать через электролит ток в 20 000 А, чтобы осадить на катоде 10 кг металлического алюминия?

5. Оксид углерода(IV), полученный действием избытка соляной кислоты на карбонат кальция массой 4 г, растворили в воде массой 2 кг. Рассчитать массовую долю оксида углерода(IV) в полученном растворе.

6. Взаимодействие кремния с раствором щёлочи протекает по схеме:



Сколько кремния и 30%-ного раствора щёлочи потребуется для получения 15 м^3 водорода (н. у.)?

7. Аммиак, полученный из $100 \text{ г NH}_4\text{Cl}$, растворили в воде. До какого объёма надо довести раствор, чтобы концентрация его стала 1 н. ? Каковы свойства аммиака?

8. Сжигают $12,39 \text{ г}$ красного фосфора на воздухе, образующийся оксид фосфора(V) вносят в 214 мл 23,7%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,26 \text{ г/мл}$). Установить формулу образующейся соли и её массовую долю в конечном растворе.

9. Раствор, содержащий 1 г серы в 50 г сероуглерода, кипит при $46,38 \text{ }^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа CS_2 равна $2,3^\circ$; температура кипения чистого сероуглерода $46,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Определить, сколько атомов входит в состав молекулы серы.

10. Сколько миллилитров одномолярного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ потребуется для перевода $9,39 \text{ г AgBr}$ в соединение состава $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$?

11. Соединения урана(III) – сильные восстановители, хлорид урана(III) разлагает воду: $\text{UCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 + \text{HCl}$. Какая масса хлорида урана(III) вступила в реакцию, если образовалось $0,2 \text{ л}$ $0,2 \text{ н.}$ раствора HCl ?

12. Пропускание газообразного хлора через 125 мл $0,2 \text{ н.}$ раствора гексацианоферрата(II) калия приводит к окислению комплекса. Определить объём (л) при н.ф.у. хлора, который необходим для полного протекания реакции.

13. Сколько по объёму потребуется затратить 10%-ного раствора аммиака (плотность раствора $\rho = 0,957 \text{ г/см}^3$), чтобы перевести в аммиачное комплексное соединение $5 \text{ г NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

14. Соль натрия жёлтого цвета массой $6,48 \text{ г}$ растворили в воде, подкислили серной кислотой. К полученному оранжевому раствору прилили избыток раствора сульфита калия, образовался раствор зелёно-фиоле-тового цвета. Какая масса металлического хрома может быть выделена при электролизе полученного раствора?

15. Образец серебряного сплава (серебро + медь) массой $0,5081 \text{ г}$ обработали избытком азотной кислоты (конц.) до его полного перехода в раствор, а затем избытком хлорида калия. Выпавший осадок промыли, высушили и взвесили; его масса равна $0,5907 \text{ г}$. Определить массовую долю меди в сплаве.

16. Написать уравнение реакции, которая происходит, если кристалл нитрата ртути(I) поместить в водный раствор цианида калия.

17. Для получения чистого циркония используют процесс йодидного рафинирования, основанный на обратимой реакции: $\text{Zr}(\text{т.}) + 2\text{I}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{ZrI}_4(\text{г.})$. Рассчитать значение энтальпийного (кДж) и энтропийного (Дж/К) факторов процесса при стандартных условиях. В какую сторону будет смещено равновесие процесса при относительно низких и высоких температурах.

$$\Delta H_{298}^0(\text{I}_2(\text{г.})) = +62 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}^0(\text{ZrI}_4(\text{г.})) = -356 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298}^0(\text{Zr}) = 39 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \quad S_{298}^0(\text{I}_2(\text{г.})) = 261 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

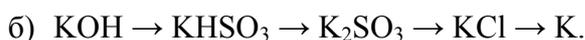
$$S_{298}^0(\text{ZrI}_4) = 447 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Вариант 8

1. Газ, выделившийся при обработке водой гидрида кальция, пропустили над раскалённым FeO . В результате произошло уменьшение массы оксида на 16 г . Какую массу гидрида кальция обработали водой?

2. Осуществите цепочки превращений:

а) $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}$;



3. Щёлочноземельный металл массой 5 г окислили кислородом воздуха. Полученный оксид прореагировал с водой, в результате образовался гидроксид металла массой 9,25 г. Какой щёлочноземельный металл был взят?

4. Закончить уравнения реакций:

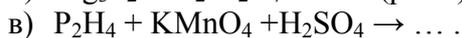
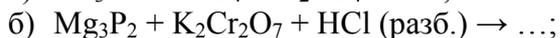
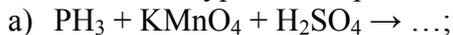


5. При разложении карбоната магния выделился оксид углерода(IV), который пропустили через известковую воду (взята в избытке). При этом образовался осадок массой 2,5 г. Рассчитать массу карбоната магния, взятого для реакции.

6. Олово получают восстановлением оловянной руды, содержащей SnO_2 , углём по схеме: $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$. Сколько тонн металлического олова можно получить из 10 тонн руды, содержащей 92 % SnO_2 ?

7. Аммиак объёмом 7,84 л (н. у.) подвергли каталитическому окислению и дальнейшему превращению в азотную кислоту. В результате получили раствор массой 200 г. Считая выход HNO_3 равным 40 %, определить массовую долю её в растворе.

8. Закончить уравнения реакций:



9. По константе первой ступени электролитической диссоциации сероводородной кислоты определить pH и α % для 0,01 М раствора ($K_{\text{H}_2\text{S}}^1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$).

10. Из 1 т поваренной соли с содержанием 98,5 % NaCl на заводе было получено 50 бутылей (ёмкостью 25 л каждая) 37%-ной соляной кислоты плотностью 1,19 г/мл. Определить выход хлористого водорода в процентах.

11. При сплавлении фторида церия (IV) с фторидом калия образуется фтороцерат(IV) калия. Какая масса K_2CeF_6 образуется при сплавлении 6,48 г фторида церия(IV) с 5,8 г фторида калия, если выход продукта реакции составляет 62 % по сравнению с теоретическим?

12. Образец некоторого железосодержащего минерала массой 0,7108 г химически переведён в раствор в инертной атмосфере; всё железо находится в виде ионов Fe^{2+} . На титрование этого раствора израсходовано 48 мл 0,1 н. раствора перманганата калия. Определить массовую долю (%) железа в исходном образце.

13. Термический распад хлороплатината аммония происходит по схеме: $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt} + \text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$; расставить коэффициенты и рассчитать какое его количество потребуется для получения 0,5 кг платины.

14. К водному раствору, содержащему 3,17 г хлорида хрома(III), прилили раствор, в котором 3,85 г сульфида калия. Что выпадает в осадок и какова масса осадка?

15. Определить произведение растворимости вольфрамата серебра(I) при некоторой температуре, если в 200 мл насыщенного раствора содержится $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль указанной соли.

16. Чем объяснить, что при добавлении щёлочи к раствору $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и к раствору $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ только в одном из случаев выпадает осадок?

17. Технический титан очищают методом йодного рафинирования, основанного на реакции: $\text{TiI}_4(\text{г}) \leftrightarrow \text{Ti}(\text{т}) + 2\text{I}_2(\text{г})$; $K_c = 0,86$. Рассчитать количество вещества (моль) и массу (г) титана, образующегося в равновесной смеси, если начальная концентрация йодида титана(IV) была 2 моль/л, а объём реактора равен 10 л.

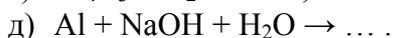
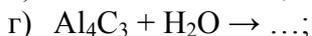
Вариант 9

1. Какая масса алюминия должна прореагировать с раствором щёлочи, чтобы выделившегося водорода хватило на полное восстановление (до металла) 480 г Fe_2O_3 .

2. При действии избытка соляной кислоты на раствор карбоната натрия объёмом 100 мл и плотностью 1,1 г/мл выделился газ, занимающий при н.у. 2,016 л. Определить массовую долю карбоната натрия в исходном растворе.

3. Известняк массой 1,5 кг с массовой долей карбоната кальция 90 % прокалили в печи. К твёрдому остатку добавили избыток воды. Какая масса гидроксида кальция получена?

4. Закончить уравнения реакций:

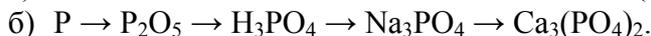


5. Под слоем водного раствора находится осадок карбоната кальция массой 2 г. Рассчитать минимальный объём оксида углерода(IV) при н.ф.у., который надо пропустить через раствор, чтобы растворить весь карбонат кальция.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей, указать реакцию среды: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) SnCl_2 ; в) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

7. Определить простейшую формулу вещества, если массовые доли составляющих его элементов равны: кислорода 56,47 %, азота 16,47 % и натрия 27,06 %. Какой объём газа (н.у.) выделится при нагревании этого вещества массой 340 г.

8. Осуществить превращения:



9. Определить объём сернистого газа, который может быть получен из 200 мл 16%-ного раствора K_2SO_3 (плотность раствора 1,14 г/мл) при взаимодействии его с кислотой при нагревании.

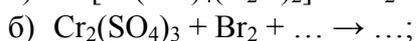
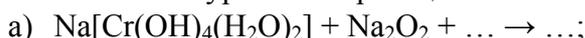
10. Какое количество 1н. раствора KMnO_4 можно восстановить 100 мл 14%-ного раствора бромистоводородной кислоты плотностью 1,105 г/мл?

11. В кристаллогидрате сульфата тория(IV) содержится 14,51 % кристаллизационной воды. Установить молекулярную формулу кристаллогидрата.

12. Железо, кобальт и никель образуют с углеродом соединения, в которых массовая доля углерода равна 6,69; 6,36 и 6,39 %, соответственно. Определить молекулярные формулы соединений и назвать их.

13. При нагревании металлического палладия в атмосфере хлора при 500 °С получается хлорид палладия(II). Какой объём хлора при н.у. необходим для окисления 10 г палладия?

14. Закончить уравнения реакций окисления соединений хрома(III) в щелочной среде:



15. Определить степень чистоты в (%) малахитовой руды (гидроксокарбоната меди), если для перевода меди(II) из навески руды массой 17,62 г в раствор израсходовано 0,14 моль азотной кислоты. Примеси с HNO_3 не реагируют.

16. Смесь цинка и сульфида цинка обрабатывают концентрированной азотной кислотой. Какие продукты будут преобладать в реакционной смеси? Какие ещё могут быть продукты реакции?

17. Определить массу урана, который можно извлечь из 550 кг руды с содержанием 55 % (по массе) минерала настуран ($U_2^{VI}U^{VI}O_8$).

Вариант 10

1. Смесь порошков железа и цинка массой 4,1 г растворили в избытке хлороводородной кислоты, при этом выделилось 1,568 л (н.у.) газа. Вычислить массы железа и цинка, которые входили в состав смеси.

2. Имеется смесь карбоната и гидрокарбоната натрия. При прокаливании образца смеси массой 60 г выделилась вода массой 2,7 г. Определить массовую долю карбоната и гидрокарбоната в смеси.

3. Какой объём воды надо взять для гашения извести, полученной из известняка массой 200 кг? Вода требуется в трёхкратном избытке. Массовая доля карбоната кальция в известняке равна 90 %. Плотность воды 1 кг/л.

4. Вычислить нормальную концентрацию соляной кислоты, если на реакцию с 0,19062 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ израсходовано 0,0205 л раствора HCl.

5. К смеси газообразных оксида углерода(II) и оксида углерода(IV) объёмом 50 мл добавили избыток кислорода. Смесь сожгли. Объём газовой смеси уменьшился на 10 мл. Вычислить объёмную долю оксида углерода(IV) в исходной газовой смеси. Все объёмы приведены к одинаковым условиям.

6. Получение металлического свинца в промышленности идёт по схеме: $PbS \rightarrow PbO \rightarrow Pb$. Написать уравнения соответствующих реакций. Вычислить, сколько свинца можно получить из 50 т руды, содержащей 98 % PbS.

7. Какая масса аммиака потребуется для получения азотной кислоты массой 12,6 т, учитывая, что потери в производстве составляют 5 %.

8. Какая соль образуется, если к раствору, содержащему H_3PO_4 массой 4,9 г, добавили гидроксид калия массой 2,8 г. Рассчитать массу полученной соли.

9. Какое количество хлористого тионила $SOCl_2$ прореагировало с водой, если из образовавшейся соляной кислоты для осаждения иона хлора потребовалось 68 г 10%-ного р-ра $AgNO_3$?

10. Определить нормальность раствора йодида калия, если 20 мл этого раствора количественно реагирует в кислой среде с 24 мл 0,05 н. раствора перманганата калия.

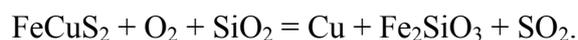
11. Безводный нитрат лантана(III) получают сплавлением оксида лантана(III) с нитратом аммония. Какую массу нитрата аммония надо взять, чтобы получить 1,625 г $La(NO_3)_3$?

12. Какой объём хлора ($t^\circ = 27^\circ C$, $P = 96,5$ кПа) необходим для окисления 2,79 г гидроксида никеля(II) в щелочной среде?

13. Исходя из восстановительного эквивалента $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, определить нормальность раствора, содержащего в 500 мл 16,2 г этой соли.

14. Растворяют дихромат калия в воде, добавляют серную кислоту, смесь охлаждают и насыщают диоксидом серы. При комнатной t° кристаллизуется продукт. Составить уравнение реакции. Определить массу продукта, если в реакцию вступило 108,85 г дихромата калия.

15. Получение чёрной меди пирометаллургическим методом из халькопирита описывается суммарным уравнением (расставить коэффициенты):



Какова масса меди полученной из 54 т халькопирита?

16. Как взаимодействует ртуть с азотной кислотой, если используется избыток а) азотной кислоты; б) избыток ртути? Как влияет температура проведения этого процесса на природу образующихся продуктов?

17. К раствору соли тория(IV) добавляют по каплям раствор оксалата аммония. Происходит выпадение осадка, который затем переходит в раствор вследствие комплексообразования (для атома Th к.ч. = 8). Что произойдёт при подкислении полученного раствора хлороводородной кислотой?

Вариант 11

1. Какой объём раствора с массовой долей гидроксида натрия 20%-тов (плотность 1,22 г/мл) необходимо взять, чтобы выделившегося при его взаимодействии с кремнием газа хватило на получение 8 г гидрида лития?

2. При взаимодействии щелочного металла массой 4,6 г с йодом образуется йодид массой 30 г. Какой щелочной металл был взят для реакции?

3. На смесь карбоната кальция, фосфата кальция и оксида кальция массой 20 г подействовали избытком раствора азотной кислоты. При этом выделился газ объёмом 560 мл (н.у.) и осталось твёрдое вещество массой 6,2 г. Определить массовые доли веществ в исходной смеси.

4. Определить теплоту образования борного ангидрида, исходя из реакции: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B} + 422,9 \text{ кДж}$.

5. Какую массу известняка с массовой долей карбоната кальция 80 % надо взять, чтобы получить оксид углерода (IV) объёмом 112 л (н.у.)?

6. Для получения свободного кремния из кремнезема в качестве восстановителя применяется металлический магний. Написать уравнение реакции и вычислить, сколько кремния можно получить с помощью 48 кг магния.

7. Из азота объёмом 67,2 л и водорода объёмом 224 л образовался аммиак (объёмы газов приведены к н.ф.у.). Используя этот аммиак, получили раствор объёмом 400 мл с массовой долей азотной кислоты 40 % и плотностью 1,25 г/мл. Определить выход продукта реакции.

8. Смесь красного и белого фосфора массой 20 г обработали сероуглеродом. Не растворившийся остаток отделили и взвесили, его масса составила 12,6 г. Вычислить массовую долю белого фосфора в исходной смеси.

9. Какое количество металлического серебра можно растворить при нагревании в 600 мл 92,1%-ной серной кислоты плотностью 1,83 г/см³, если конечная концентрация кислоты 20 %.

10. Какие продукты и в каком количестве образуются при разложении 1 моля бертолетовой соли по двум возможным реакциям?

11 Произведение растворимости $\text{Lu}(\text{OH})_3$ при 25 °С равно $2,5 \cdot 10^{-24}$. Рассчитать концентрацию ионов Lu^{3+} и OH^- в насыщенном растворе гидроксида лютеция(III) при этой температуре.

12. Осмий и рутений при сплавлении со щёлочами в присутствии селитры образуют соли кислот общей формулой $\text{M}_2\text{ЭO}_4$ по схеме:



Написать уравнение реакции и вычислить эквивалентные массы окислителя и восстановителя.

13. Какое количество гидроксида железа(II) может быть окислено 2 литрами кислорода, если его объём измерен при 20 °С и 750 мм рт. ст.?

14. При сливании 200 мл 0,1 М жёлтого раствора хромата калия и 200 мл 0,1М бесцветного раствора сульфида калия выпадает осадок. Каков его состав? Определить массу (г) осадка, считая протекание реакции полным. Будет ли конечный раствор окрашен?

15. Растворяют при 20 °С 13,24 г медного купороса – пентагидрата сульфата меди(II) в 250 мл этанола (ρ этанола = 0,79 г/мл). Рассчитать массовую долю в (%) сульфата меди(II) и воды в этом растворе.

16. Латунь состава 40 % Zn и 60 % Cu представляет собой интерметаллическое соединение. Какова химическая формула этого соединения?

17. Сколько граммов тетрахлорида титана может быть получено при хлорировании 40 г рутила? Какое количество 36%-ного раствора HCl и перманганата калия (считая с 20%-ным избытком) надо взять, чтобы провести это хлорирование?

Вариант 12

1. Вычислить, сколько моль, литров и граммов водорода нужно затратить на полное восстановление 120 г CuO?

2. Щелочной металл массой 1,56 г помещён в газообразный хлор (хлор в избытке). Полученное твёрдое вещество растворили в воде и добавили раствор нитрата серебра. При этом образовали осадок массой 5,74 г. Какой металл был взят для реакции?

3. Массовая доля карбоната кальция в известняке составляет 90 %. Какую массу известняка надо взять для получения гидроксида кальция (гашёной извести) массой 20 кг? Составить необходимые уравнения реакции.

4. Какая масса борной кислоты и какой объём водорода (н.у.) образовались при взаимодействии 15 л диборана B_2H_6 с водой?

5. Массовые доли элементов в минерале изумруд равны: 5,06 % Be; 10,05 % Al; 31,49 % Si; 53,40 % O. Определить формулу минерала и представить её в виде соединения оксидов элементов.

6. В качестве восстановителя для получения свободного кремния часто применяют кокс. Сколько диоксида кремния можно восстановить с помощью 36 кг кокса?

7. При пропускании избытка аммиака через раствор массой 600 г с массовой долей азотной кислоты 42 % получили нитрат аммония массой 300 г. Определить выход нитрата аммония.

8. Какое количество теплоты выделится при превращении одного кг белого фосфора в красный, если теплота перехода составляет 16,73 кДж/моль? Чем белый фосфор отличается от красного?

9. Определить массу (в г) твёрдого продукта реакции между 9,8 л сероводорода и 17,5 л диоксида серы (н.у.).

10. Найти объём хлора (н.у.) и массу гидроксида калия, которые необходимы для получения 50 кг бертолетовой соли, если выход продукта составляет 87 %.

11. Гидроксид лантана(III) можно получить разложением фосфида лантана(III) водой. Определить массу $La(OH)_3$, если при этом выделилось 0,896 л фосфина (н.у.)?

12. При восстановлении 319,3 г Fe_2O_3 до Fe оксидом углерода образовалось 44,8 л CO_2 . Определить теплоту процесса.

13. Состав гидрида никеля выражается формулой NiH_2 . Какой объём водорода при н.у. может быть поглощён 1 г никеля?

14. Проведено термическое разложение 54,29 г дихромата аммония, содержащего инертные примеси. После окончания реакции собрано 4,45 л газа при 18 °С под давлением $1 \cdot 10^5$ Па. Определить массовую долю (в %) дихромата аммония в техническом продукте.

15. Известны фториды серебра с массовыми долями серебра: I (91,91% Ag); II (85,02% Ag); III (73,95% Ag); IV (65,43% Ag). Определить химические формулы фторидов.
16. В пробирках находятся растворы сульфата цинка(II) и хлорида кадмия (II). В пробирки по каплям добавляют раствор аммиака. В начале в обеих пробирках выпадают осадки, которые затем переходят в раствор. Объяснить результаты опыта, написать уравнения реакций.
17. Сколько граммов сульфата титана(III) содержится в одном литре раствора, если при титровании 15 мл этого раствора потребовалась 22,5 мл 0,15 н. раствора перманганата калия?

Вариант 13

1. При взаимодействии 4,2 г CaH_2 с водой выделилось 4 литра водорода при нормальных условиях. Найдите массовую долю примесей в техническом образце гидрида кальция.
2. На земельный участок требуется внести золу массой 500 кг (массовая доля K_2O в золе равна 13 %). Рассчитать массу хлорида калия, который может заменить золу в качестве калийного удобрения.
3. Определить массовую долю (%) разложившегося карбоната стронция, если при прокаливании 20 кг технического продукта его масса уменьшилась на 3,4 кг.
4. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде:
- а) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; б) $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
в) $\text{AlBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
г) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] (t^\circ) \rightarrow$; д) $\text{Ga} + \text{Cl}_2 \rightarrow$.
5. При полном разложении водой карбида кальция массой 2 кг выделился газ объёмом 560 л (н.у.). Вычислить массовую долю CaC_2 в исходном образце карбида кальция.
6. При сжигании 8,71 г некоторого газообразного силана Si_xH_y на воздухе образовалось 16,92 г SiO_2 . Найти химическую формулу силана, если его плотность по аргону равна 1,558.
7. На смесь меди и оксида меди(II) массой 75 г подействовали избытком концентрированной азотной кислоты. При этом образовался газ объёмом 26,88 л (н.у.). Определить массовую долю оксида меди(II) в исходной смеси.
8. При обработке фосфида металла(II) массой 9,1 г соляной кислотой получен газ, который на воздухе самопроизвольно воспламеняется. Продукт сгорания растворили в воде. Раствор нейтрализовали и обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом выпал осадок жёлтого цвета массой 42 г, хорошо растворимый в кислотах. Определить металл.
9. Какая масса надсерной кислоты образовалась в анодном пространстве электролизёра, если ток силой в 5 ампер в течение 32 мин 10 с пропускаться через концентрированный раствор серной кислоты?
10. В результате реакции 6 г раствора HClO_3 с избытком HCl образовалось 4,2 л хлора (н.у.). Вычислите массовую долю в (%) HClO_3 в растворе.
11. Кристаллогидрат бромиды церия имеет состав: 28,7 % церия; 49,2 % брома; 22,1 % воды. Установить молекулярную формулу соли.
12. Сколько чугуна, содержащего 94 % Fe, можно получить из 1000 т оксида железа(III), содержащего 20 % пустой породы?
13. На медный лист размером 120×150 см электролитически нанесён слой никеля толщиной 0,0034 мм. В течение какого времени проводился электролиз, если сила тока составила 5 А? Плотность никеля $8,9 \text{ г/см}^3$.
14. Какое количество вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может быть получено из 100 г вольфрамового ангидрида растворением в 40%-ном растворе NaOH и сколько раствора щёлочи потребуется для этого?

15. Чему равен потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, если $P_{\text{AgCl}} = 1,5 \cdot 10^{-10}$?
16. При прокаливании 1,56 г смеси карбоната цинка с оксидом цинка получили 1,34 г оксида цинка. Вычислить состав исходной смеси (в %).
17. Сколько литров 20%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,119$ г/мл) необходимо для перевода в раствор ванадия, содержащегося в 1 кг технического (70 %) ортованадата кальция? Сколько граммов оксида ванадия(V) (теоретически) можно выделить из этого раствора?

Вариант 14

1. При обработке 9,9 г смеси алюминия с некоторым металлом (степень окисления металла +2) избытком раствора щёлочи выделилось 3,36 л водорода (н.у.), а при действии на такую же массу смеси избытка раствора хлороводородной кислоты – газа выделилось в два раза больше (н.у.). Определите массы каждого металла в смеси, назовите второй металл, если известно, что с раствором щёлочи он не реагирует.
2. Зола, используемая в качестве калийного удобрения, содержит карбонат калия – поташ (массовая доля 25 %). Определить массу каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который может заменить в качестве калийного удобрения золу массой 100 кг.
3. Металлический барий получают восстановлением его оксида металлическим алюминием. Вычислить массовую долю выхода бария, если из 4,59 кг оксида бария было получено 3,8 кг бария.
4. Определить количество теплоты, которое выделится при сгорании 56 литров диборана (н.у.), если известно, что ΔH_{298}° $\text{B}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{B}_2\text{H}_6(\text{г})$ соответственно равны (кДж/моль): $-1264,0$; $-285,84$; $+31,4$.
5. Смесь оксида углерода(IV) и азота занимает при н.у. объём 4,032 л. Массовые доли газов в ней равны. Какая соль образуется при пропускании этой смеси объёмом 2 л через раствор массой 20 г с массовой долей гидроксида натрия 28 %.
6. Составить схему превращений:



7. Аммиак объёмом 20 л (н.у.) растворили в воде массой 400 г. Определить массовую долю аммиака в растворе. К раствору добавили достаточное количество HNO_3 , что образуется?
8. Газообразное, непрочное, ядовитое соединение сгорело на воздухе. Продукт горения хорошо растворился в воде, при этом раствор имеет кислую реакцию; его нейтрализовали до образования средней соли и обработали избытком раствора нитрата серебра. Выпал жёлтый осадок массой 41,9 г, который растворился в кислоте. Какое вещество сгорело? Определить его массу.
9. При действии на 0,1 н. раствор тиосульфата натрия избытком серной кислоты было получено 4,8 г серы. Какой объём раствора тиосульфата натрия был подвергнут разложению?
10. Рассчитать объём брома (плотность жидкого брома $\rho = 3,12$ г/мл), вступившего во взаимодействие с 0,5 л 0,5 М раствора хлорноватистой кислоты. Какова масса образовавшейся HBrO_3 ?
11. Из гидрида лантана можно получить водород. Как? Какой объём (н.у.) займёт водород, если взято 35,48 г гидрида лантана?

12. В результате реакции между железом массой 22,4 г и хлором объёмом 15,68 л (н.у.) получили хлорид железа(III), который растворили в воде массой 500 г. Определить массовую долю FeCl_3 в полученном растворе.

13. Карбонилникель получен при действии оксида углерода на тонкодисперсный порошок металла: $\text{Ni}(г) + 4\text{CO}(г) \rightarrow [\text{Ni}(\text{CO})_4](г)$. Какой объём займет тетракарбонил никель, если в реакцию вступило 23,48 г никеля, а производственные потери составили 10 %?

14. Сколько миллилитров 0,5н. раствора дихромата калия потребуется для полного окисления в кислой среде 22 г йодида калия?

15. Для растворения 7,17 г хлорида серебра было израсходовано 20 г 8,5%-ного раствора аммиака. Определить состав образовавшегося комплексного соединения.

16. Металлическая ртуть часто содержит примеси "неблагородных" металлов: цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть обрабатывают раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. На чём основан такой способ очистки ртути?

17. Каково процентное содержание ванадия в 1 литре раствора метаванадата натрия ($\rho = 1,02$ г/мл), если известно, что для восстановления ванадия до ванадилсульфата на 15 мл этого раствора требуется 25 мл 0,12 н. раствора соли Мора?

Вариант 15

1. Какой объём водорода, измеренный при н.ф.у., выделится при действии на алюминий массой 32,4 г раствора объёмом 200 мл с массовой долей гидроксида калия 30 %, плотность раствора 1,29 г/мл.

2. В щелочных аккумуляторах используют раствор гидроксида калия (массовая доля KOH 30 %, плотность раствора 1,29 г/мл). Рассчитать количество вещества гидроксида калия, который потребуется для приготовления такого раствора объёмом 5 л.

3. Раствор хлорида кальция применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего средства. Определить массу катионов кальция, поступающих в организм при приёме внутрь столовой ложки раствора (15 мл), содержащего в 100 мл 5 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4. В некотором боране B_xH_y массовая доля бора равна 81,1 %. Плотность пара этого борана по воздуху равна 1,84. Найти химическую формулу борана.

5. Какую массу поташа с массовой долей K_2CO_3 80 %, мела с массовой долей CaCO_3 90 % и песка с массовой долей SiO_2 95 % надо взять для получения стекла состава $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ массой 300 кг?

6. Смесь кремния и угля массой 20 г обработали избытком концентрированного раствора щёлочи, выделился водород объёмом 13,44 л (н.у.). Определить массовую долю кремния в исходной смеси.

7. Осуществить превращения:

а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$;

б) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$;

8. Смешали 500 см³ раствора фосфорной кислоты с массовой долей 40 % ($\rho = 1,254$ г/см³) и 750 см³ раствора фосфорной кислоты с массовой долей 8 % ($\rho = 1,042$ г/см³). Найти нормальную концентрацию полученного раствора фосфорной кислоты. Каковы свойства фосфорной кислоты?

9. Для поглощения всего хлора из 2 литров смеси его с азотом при н.у. потребовалось израсходовать 3,16 г тиосульфата натрия. Определить объёмный состав газовой смеси в процентах.

10. Технический хлорат калия содержит 5 % примесей. Определить массу KClO_3 , необходимую для получения кислорода в объёме, достаточном для окисления 14 л аммиака (н.у.) без катализатора.

11. Установить формулу интерметаллического соединения, образующегося при сплавлении лантана и таллия и содержащего 14,8 % La.
12. Смесь оксида железа(II) и оксида железа(III) массой 8 г растворили в избытке серной кислоты. Для реакции с полученным раствором использовали раствор с массовой долей перманганата калия KMnO_4 5 % массой 31,6 г. Определить массовые доли оксидов в исходной смеси.
13. Какие вещества получаются при действии на раствор нитрата кобальта(II) сначала небольшого количества, а затем избытка гидроксида аммония? Написать уравнения реакций.
14. При сплавлении 3,04 г оксида хрома(III) с окислителем в присутствии едкого натра было получено 6,37 г хромата натрия. Определить выход продукта в процентах.
15. На боковую поверхность цилиндра высотой 16 см и диаметром 6 см гальваническим способом надо нанести слой золота толщиной 0,005 мм. Сколько надо затратить электричества и соли $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, если плотность золота равна $19,3 \text{ г/см}^3$?
16. Сравнить отношение цинка, кадмия и ртути к разбавленным и концентрированным кислотам: а) соляной; б) серной; в) азотной. Написать уравнения соответствующих реакций.
17. Сколько граммов оксохлорида ванадия(V) может быть получено из 0,5 г технического (80%-ного) оксида ванадия(V). Какое количество хлора (по объёму) при этом войдёт в реакцию?

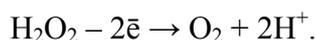
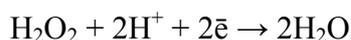
Вариант 16

1. Пероксид водорода может проявлять окислительные и восстановительные свойства как в кислой, так и в щелочных средах. Эти процессы можно охарактеризовать следующими схемами:

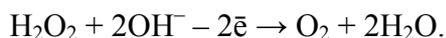
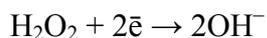
H_2O_2 – окислитель

H_2O_2 – восстановитель

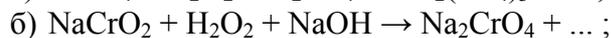
Кислая среда



Щелочная среда



Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами:



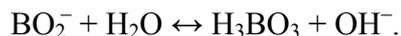
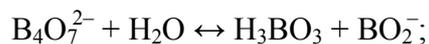
2. Осуществить превращения:



3. Какие продукты образуются при барботировании через раствор гидроксида бария следующих газов: а) диоксида углерода; б) сероводорода; г) хлора? Составить уравнения реакций.

Какой из металлов II A группы является наиболее сильным восстановителем в реакциях с кислородом, с водой? Проявляют ли эти металлы окислительные свойства?

4. Гидролиз тетрабората натрия протекает в две стадии по схеме:



Подобрать коэффициенты к этим схемам ионных реакций. Написать уравнения обеих стадий в молекулярной форме. Указать, как сместить равновесие реакции гидролиза вправо, какое вещество можно при этом получить?

5. Смесь газов CO и CO₂ массой 18 г занимает объём 11,2 л (н.у.). Определить объём, занимаемый CO, после пропускания этой смеси над раскалённым углем.

6. При обработке хлороводородной кислоты смесью веществ, получившихся в результате прокаливании 30 г оксида кремния(IV) и 30 г магнезия, выделилось 4,48 л водорода. Определить массу образовавшегося кремния?

7. При нагревании нитрита натрия с 20%-ным раствором хлорида аммония выделилось 5,57 л азота, измеренных при 27 °С и давлении, равном 750 мм рт. ст. Определить количество нитрита натрия и 20%-ного раствора хлорида аммония, прореагировавших в этой реакции.

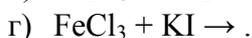
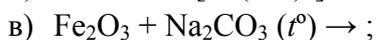
8. Определить процентное содержание As₂O₃ в насыщенном водном растворе, если 10 г этого раствора требуют для окисления в слабощелочной среде 15,76 мл 0,1 н. раствора йода.

9. При пропускании сероводорода 2,80 л (н.у.) через бромную воду окраска, присущая бром, исчезла. Вычислить массу образовавшейся при этом серы.

10. Объёмные доли фтора и хлора в их смеси равны, найти массовые доли этих газов в исследуемой смеси.

11. Сколько кг нитрата калия надо взять для перевода 10 кг технического диоксида марганца (87%-ного) в манганат калия. Сколько манганата(VI) калия получается?

12. Закончить уравнения реакций:



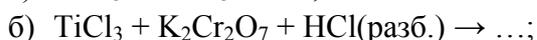
13. Ксенон и радон образуют твёрдые тела состава XeF₄ и RnF₄. Каков суммарный объём газов (н.у.), получающийся при полном разложении 1 моля каждого из этих веществ?

14. Гексагидрат хлорида хрома CrCl₃·6H₂O известен в виде трёх соединений: [Cr(H₂O)₆]Cl₃, [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂ и [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl. Какая соль была в растворе, если известно, что для полного осаждения хлорид-ионов, содержащихся в 10 г препарата, пошло 40 мл 2н. раствора AgNO₃?

15. Константы нестойкости комплексных ионов [Ag(NH₃)₂]⁺ и [Ag(CN)₂]⁻ соответственно равны $8,3 \cdot 10^{-8}$ и $8 \cdot 10^{-22}$. Объяснить, почему йодид серебра не растворяется в растворе аммиака, но растворяется в водном растворе цианида калия

16. Составить уравнения в соответствии со схемой: нитрат цинка → → А → В → С → нитрат цинка. А, В, С – соединения цинка; все реакции протекают без изменения степени окисления.

17. Какими свойствами обладают соединения титана(III)? Закончить уравнения реакций:



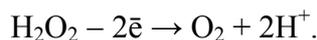
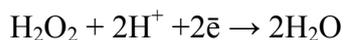
Вариант 17

1. Пероксид водорода может проявлять окислительные и восстановительные свойства как в кислых, так и в щелочных средах. Эти процессы можно охарактеризовать следующими схемами:

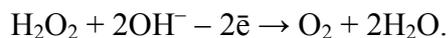
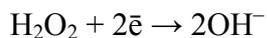
H_2O_2 – окислитель

H_2O_2 – восстановитель.

Кислая среда



Щелочная среда



Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами:

- $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \dots$;
- $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \dots$;
- $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag} + \dots$;
- $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KCl} + \dots$;

2. При 25 °С проведён необратимый гидролиз 0,017 моль нитрида калия и раствор разбавлен водой до 25 л. Рассчитать молярную концентрацию всех видов ионов в этом растворе. Какова величина pH полученного раствора?

3. Какова величина произведения растворимости гидроксида магния, если его растворимость при 18 °С равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

4. В виде каких соединений бор встречается в природе? Как получают бор в свободном состоянии? Как можно получить борный ангидрид? Что получится при его растворении в воде? Описать свойства этого вещества.

5. После пропускания над раскалённым углём без доступа воздуха 22,4 л смеси CO и CO₂ объём газовой смеси увеличился на 5,6 л. Смесь газов, полученную после реакции с углём, пропустили через раствор гидроксида кальция, при этом образовалось 20,25 г гидрокарбоната кальция. Каковы объёмные доли газов в исходной смеси?

6. Газообразное соединение кремния с водородом – А, содержащее 12,5 % водорода, сожгли на воздухе. Сплавление образовавшегося вещества Б со щёлочью даёт соль В. При действии на соль В хлороводородной кислоты выпал студенистый осадок, прокаливание которого дало 30 г вещества Б. Известно, что 1 г газа А занимает объём 0,7 л (н.у.). Рассчитать объём израсходованного исходного газа А, определить его формулу.

7. Какое количество по объёму азотной кислоты плотностью 1,2 г/мл можно получить из 1000 м³ воздуха по аммиачному способу, если синтез аммиака идёт с выходом 15,8 %, а другие стадии процесса протекают согласно уравнениям соответствующих реакций?

8. Смешали 7,75 г красного фосфора и 37,5 г бертолетовой соли. Вычислить массу твёрдого остатка, который получится после прокаливании этой смеси.

9. Смешали 2,50 л оксида серы(IV) и 5,50 л сероводорода. Объёмы обоих газов были измерены при 100 °С и 95,0 кПа. Вычислить массу образовавшегося твёрдого вещества.

10. Смесь фтора и хлора содержит равные массы этих веществ. Найти объёмные доли газов в смеси. Какова относительная плотность этой смеси по воздуху?

11. Дописать уравнения реакций:

- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ;$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ;$

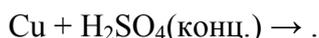


12. Какие вещества образуются при взаимодействии солей железа(II), кобальта(II), никеля(II) и железа(III) с H_2S и раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? Составить уравнения реакций.

13. Написать уравнение реакции образования соединения $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ при действии царской водки на металлическую платину. Назвать соединения.

14. Сколько потребуется молибденового блеска, содержащего 2 % MoS_2 , для получения одной тонны молибдена?

15. Осуществить превращения: сульфат меди(II) \rightarrow бромид меди(II) \rightarrow \rightarrow хлорид меди(II) \rightarrow нитрат меди(II) \rightarrow гидроксид меди(II) \rightarrow оксид меди(I) \rightarrow медь. Дописать реакцию:



16. Какой эффект наблюдается, если к раствору, содержащему ионы $[\text{HgS}_2]^{2-}$, добавлять соляную кислоту; концентрированную азотную?

17. Сколько граммов сульфата титана(III) содержится в 1 литре раствора, если при титровании 15 мл этого раствора потребовалось 22,5 мл 0,15 н. раствора перманганата калия?

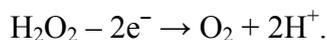
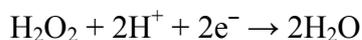
Вариант 18

1. Пероксид водорода может проявлять окислительные и восстановительные свойства как в кислой, так и в щелочной средах. Эти процессы можно охарактеризовать следующими схемами:

H_2O_2 – окислитель

H_2O_2 – восстановитель

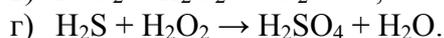
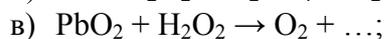
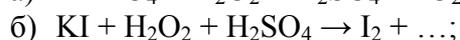
Кислая среда



Щелочная среда



Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами:



2. Определить массовую долю (%) натрия в амальгаме, если на нейтрализацию раствора, полученного после обработки 5 г амальгамы натрия водой, израсходовано 25 мл 2 н. раствора HCl .

3. На чём основано применение водной суспензии жжёной магнезии (15 : 1000 массовых частей) в случаях, когда человек нечаянно выпил растворы серной или соляной кислот? Можно ли в таких случаях MgO заменить BeO и BaO ?

4. Алюминий получают электролизом оксида алюминия в расплаве. Выделяющийся на аноде кислород окисляет графитовый анод, образуя оксид углерода(IV). Какая масса алюминия была получена, если в результате реакции на аноде собран газ, объём которого при н.у. составил 67,2 л?

5. 8,96 л смеси газов CO и CO_2 сожгли в избытке кислорода. При этом объём газовой смеси уменьшился на 1,12 л (н.у.) Образовавшийся газ провзаимодействовал количественно

с 29,6 г гидроксида кальция. Определить состав исходной смеси, состав и массу образовавшейся соли.

6. Осуществить превращения:

а) оксид кремния(IV) → кремний → силицид магния → силан → оксид кремния(IV) → силикат натрия → кремниевая кислота → оксид кремния(IV);

б) $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

7. При 20 °С коэффициент абсорбции аммиака равен 702. Определить процентную концентрацию раствора NH_3 , насыщенного при 20 °С, и количество раствора HNO_3 плотностью 1,2 г/мл, необходимое для нейтрализации 500 г аммиачного раствора.

8. Осуществить схему превращений:

а) фосфор → фосфид кальция → фосфин → фосфорная кислота → гидрофосфат бария → фосфор;

б) оксид фосфора(III) → оксид фосфора(V) → метафосфорная кислота → ортофосфорная кислота → дигидрофосфат магния.

9. Через водный раствор йода пропустили 4,48 л (н.у.) оксида серы(IV). Вычислить массу образовавшегося при этом иодоводорода.

10. Определить массовую долю бромида калия в растворе, если из 200 г этого раствора при пропускании через него хлора получено 16 г брома.

11. Лантаноиды в свободном состоянии можно получить металлотермическим методом. Вычислить, сколько кальция надо для восстановления в расплаве 12 г хлорида неодима.

12. В реакции между сульфатом железа(II) и сульфатом серебра(I) образовалось 4,32 г серебра. Вычислить массу второго продукта реакции.

13. Рассчитать относительную плотность по воздуху следующих газообразных соединений: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; OsF_6 ; OsO_4 .

14. Хромовую смесь готовят по рецепту: 1 часть дихромата, 1,5 части воды и равный объем концентрированной (96 %) серной кислоты. Вычислить процентную концентрацию и количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимое для приготовления 200 г хромовой смеси.

15. При прокаливании оксида меди(I) совместно с сульфидом меди(I) образовалось 12,8 г меди. Вычислить объем (н.у.) второго продукта реакции.

16. Подобрать коэффициенты к схемам следующих реакций:

а) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$;

б) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$;

в) $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Являются ли эти реакции окислительно-восстановительными?

17. Сколько литров 20%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,119$ г/мл) необходимо для перевода в раствор ванадия, содержащего в 1 кг технического 70 % ортованадата кальция? Сколько граммов оксида ванадия(V) теоретически можно выделить из этого раствора?

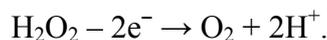
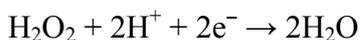
Вариант 19

1. Пероксид водорода может проявлять окислительные и восстановительные свойства как в кислой, так и в щелочной средах. Эти процессы можно охарактеризовать следующими схемами:

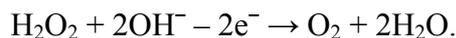
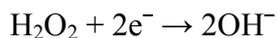
H_2O_2 – окислитель

H_2O_2 – восстановитель

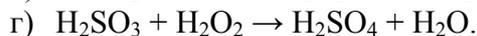
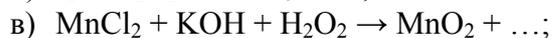
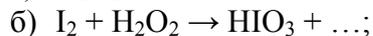
Кислая среда



Щелочная среда



Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами:



2. Определить массу Na_2O_2 , вступившего в реакцию с водой, если общий объём полученного раствора 750 мл, а 10 мл этого раствора необходимо для нейтрализации 30 мл 0,1 н. HCl .

3. Найти содержание сульфата магния в 1 л раствора, если из 50 мл этого раствора можно получить 0,1113 г дифосфата магния.

4. К раствору, содержащему хлорид алюминия массой 32 г, прилили раствор, содержащий сульфид калия массой 33 г. Какова масса образующегося осадка?

5. CO_2 объёмом 896 мл (н.у.) полностью поглощен 14,83 мл 16%-ного раствора гидроксида натрия (пл. 1,18 г/мл). Какие соли образовались в растворе, и каковы их массовые доли?

6. При обработке 80 г плавикового шпата раствором серной кислоты получили фтористый водород, при взаимодействии которого с SiO_2 образовалось 5,6 л четырёхфтористого кремния. Рассчитать массовую долю фторида кальция в исследуемом плавиковом шпате.

7. Определить при 100 °С давление пара раствора KNO_3 , приготовленного растворением 10,1 г его в 180 г воды, если кажущаяся степень электролитической диссоциации соли равна 0,86.

8. В 110 г 20%-ной соляной кислоты растворили 11 г оксида фосфора(III). Вычислить массовые доли кислот в получившемся растворе.

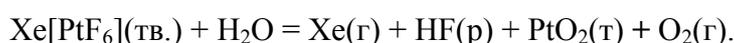
9. Известно, что сероводород и оксид серы(IV) прореагировали между собой полностью. Какова объёмная доля сероводорода в исходной газовой смеси?

10. Газообразный хлор объёмом 6,72 л (н.у.) пропустили через 200 мл раствора гидроксида калия, в 1 мл которого содержится 0,15 г KOH . Какие вещества содержатся в растворе после окончания реакций и какова их масса?

11. В одном литре воды при 20 °С растворяется $2,1 \cdot 10^{-8}$ г $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Вычислить произведение растворимости гидроксида церия.

12. Осуществить превращения: железо \rightarrow хлорид железа(II) \rightarrow хлорид железа(III) \rightarrow нитрат железа(III) \rightarrow оксид железа(III) \rightarrow оксид железа(II) \rightarrow йодид железа(II) \rightarrow гидроксид железа(II).

13. При внесении 4,86 г $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ в горячую воду протекает необратимая реакция, схема которой



Каков суммарный объём газов при 18 °С и давлении $1 \cdot 10^5$ Па? Какова масса осадка?

14. Закончите уравнения реакций:



- б) $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \dots$;
 в) $\text{MoCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$;
 г) $\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$.

15. Составить уравнения реакций в соответствии со схемой:



Дописать уравнение: $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \dots$.

16. Чем объяснить, что при добавлении щелочи к раствору $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и к раствору $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ только в одном из случаев выпадает осадок?

17. Каково процентное содержание ванадия в 1 л раствора метаванадата натрия ($\rho = 1,02$ г/мл), если известно, что для восстановления ванадия до ванадилсульфата на 15 мл этого раствора требуется 25 мл 0,12 н. раствора соли Мора?

Вариант 20

1. В литровую склянку, в которой находится 100 мл концентрированной (36%-ной) HCl , брошен 1 г цинка. Какое давление установится в склянке после растворения цинка, если до опыта оно было равно 1 атм.?

2. Через водный раствор гидроксида натрия пропускают газообразные вещества: а) хлор; б) хлороводород; в) сероводород; г) диоксид углерода. Указать формулы и название всех частиц (молекул, ионов), образующихся в каждой реакции.

Почему гидроксиды NaOH , KOH , RbOH , CsOH (и некоторые другие) называют щелочами, гидроксиды большинства металлов, например, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ к щелочам не относятся?

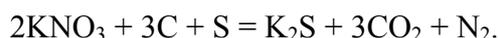
3. Произведение растворимости SrSO_4 равно $3,6 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок SrSO_4 , если смешать равные объёмы 0,002 н. растворов SrCl_2 и K_2SO_4 ?

4. Имеется смесь опилок алюминия, цинка и меди. Масса твёрдого остатка после обработки образца этой смеси массой 8 г избытком концентрированной азотной кислоты составила 1,52 г. Образец этой же смеси массой 3 г внесли в избыток концентрированного раствора щелочи. Масса нерастворимого остатка составила 0,6 г. Определите массовые доли металлов в смеси.

5. 200 г смеси гидрокарбоната и карбоната натрия нагревали до постоянной массы. Масса остатка составила 138 г. Вычислить массовую долю гидрокарбоната в исходной смеси.

6. Сколько миллилитров 32%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,35$ г/мл) потребуется для растворения кремния, полученного при прокаливании 12 г магния и 12 г оксида кремния(IV)?

7. Горение пороха протекает по приближенному уравнению:



Сколько литров газа, приведённых к н.у., выделится при сжигании 100 г пороха?

8. При гидролизе хлорида фосфора(III) образовалась смесь двух веществ общей массой 18,85 г. Для проведения гидролиза было взято 500 мл воды. Вычислить массовые доли веществ в получившемся растворе.

9. При действии избытка раствора азотной кислоты на сульфит калия выделилось 448 мл (н.у.) бесцветного газа. Вычислить массу соли, вступившей в реакцию.

10. К раствору галогенида натрия добавили 10 мл раствора нитрата серебра с содержанием его в растворе 0,1 моль/л. Масса образовавшегося осадка составила 0,235 г. Какой галогенид был в исследуемом растворе?

11. При нагревании MnO_2 до температуры выше 530°C образуется Mn_3O_4 . Какой продукт и в каком количестве по массе и объёму (н.у.) выделяется при накаливании 240 г MnO_2 ?

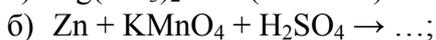
12. В результате окисления хлорида железа(II) образуется вещество X, которое в обменной реакции образует нерастворимое в воде соединение. Написать уравнения обеих реакций (один из возможных вариантов)

13. Почему при добавлении щёлочи к водному раствору $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ выпадает осадок гидроксида никеля, а при добавлении щёлочи к раствору $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ осадок не образуется?

14. Для получения чистого гидроксида хрома(III) рекомендуется осаждать его из разбавленных растворов небольшим избытком щёлочи. Какие осложнения могут возникнуть, если не придерживаться этой рекомендации? Можно ли в качестве осадителя использовать раствор аммиака?

15. Вычислить массовую долю соли в растворе, полученном добавлением избытка основного карбоната меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ к 10%-ному раствору азотной кислоты.

16. Закончить уравнения реакций:



17. Сколько граммов оксохлорида ванадия(V) может быть получено из 0,5 технического (80 %) оксида ванадия(V)? Какое количество хлора (по объёму) при этом войдёт в реакцию?

ОТВЕТЫ

Вариант 1

1. Уран. 2. Возможны. 3. 1872 г. 4. 298,9 г. 5. CO. 7. 1,33; $T = 447,9$ К. 9. 1 г. 10. $4,5 \text{ м}^3$. 11. 31,6 г/моль, 49 г. 12. 286,1 г. 13. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, 99,5 %. 15. 0,5 кг. 16. Hg_2O , HgO . 17. 15,6 г; 1,57 л.

Вариант 2

1. 5,6 л; 2. Калий. 3. 82,2 фарадея. 4. 16,8 г; 30 г. 5. $\text{pH} = 4,73$; $\alpha = 1,87$ %. 6. 11,875 кг. 7. 5,6 л. 8. 22,4 л; 9. Воздух 23,9 л; вода 8,04 г. 10. I_2 . 11. 21,27 мл; 2,61 г. 13. 26,8 – 29,6 мл. 15. 4,75 %. 16. Из 1 атома.

Вариант 3

1. Кальций. 2. 11,5 %. 3. 90,79 кДж. 4. 48,4 или 96,77 мл. 6. 33,81 г; 54 л. 7. 326 мл. 8. 0,1 моль. 10. 4,72 мл. 12. 7,25 г. 13. 529,3 г; 1035,8 г. 14. 84 %. 15. 246,25 г. 16. $4,02 \cdot 10^{-13}$. 17. 160 г.

Вариант 4

1. NiO ; 1,49 л. 2. $T = 0,0852$ г/мл; $n = 1,52$. 3. 750,8 кг. 4. $[\text{H}^+] = 7,61 \cdot 10^{-7}$; $\text{pH} = 6,12$; $\alpha = 0,076$ %. 6. 11,2 л. 7. 89,6 л. 8. 109,65 кг. 9. 2,0 кДж. 10. 9,5 л. 11. 65,75 г. 12. 4,128; 1,032. 13. 17,8 г. 14. 88,9 %. 15. 1,73 г; 1,342 л. 17. Zr 65 %; Fe 26 %; Al 9 %.

Вариант 5

1. Железо; в реакции (1) Fe_2O_3 ; в реакции (2) Fe(II). 2. 197,24 л и 692,31 л. 3. 2,89 г. 4. 48,3 г. 5. 5,06 г. 6. 19,72 %; 42,25 %; 29,63 %; 63,99 %. 7. 10,304 л. 9. Объём раствора 13,6 мл; объём газа 2,8 л. 10. 29,7 г. 11. 0,86 г. 13. 134 ч. 14. 20,55 г. 15. 7,048 г. 16. 49 мл. 17. 80,95 % и 71,83 %.

Вариант 6

1. 31,36 л. 2. Цезий. 3. 44,8 л. 4. 61,6 % Zn; 38,4 % Al. 6. 53 %. 7. 21 г/моль; 6,2 г/моль. 8. P_2H_4 . 9. 336 кг. 10. H_2 45,84 %; Cl_2 54,16 %. 11. 83,2 г. 13. 16,4 г. 14. 64,2 % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 35,8 % $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 15. 830 831,2 А·ч. 16. 100 склянок.

Вариант 7

1. 27 %. 2. KO_3 . 3. Mg. 4. 1,49 ч. 5. 0,088 %. 6. 9,375 кг Si, 89,286 кг раствора щёлочи. 7. 1,87 л. 8. 23,262 %. 9. 8 атомов. 10. 100 мл. 11. 13,78 г. 12. 0,28 л. 13. 19 мл. 14. 2,08 г. 15. 12,5 %. 17. – 480 кДж; –114 Дж/К.

Вариант 8

1. 21 г. 3. Кальций. 5. 2,1 г. 6. 7,25 т. 7. 4,41 %. 9. 4,62; 0,24 %. 10. 89,6 %. 11. 6,18 г. 12. 37,82 %. 13. 1138,5 г. 14. 2,06 г. 15. $53,24 \cdot 10^{-13}$. 17. 0,126 моль Ti, или 6,048 г Ti.

Вариант 9

1. 162 г Al. 2. 8,67 %. 3. 999 г. 5. 448 мл. 7. NaNO_3 ; 44,8 л. 9. 5,17 л. 10. 120 мл. 11. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 13. 2,1 л. 15. 62,6 %. 17. 256,5 кг.

Вариант 10

1. 2,8 г Fe. 2. Na_2CO_3 58 %; NaHCO_3 42 %. 3. 97,2 л. 4. 0,049 моль/л. 5. 60 %. 6. 42,44 т. 7. 3,58 т. 8. 6,8 г. 9. 2,38 г. 10. 0,06 н. 11. 1,2 г. 12. 0,388 л. 13. 0,1165 н. 14. 369,26 г. 15. 18,783 т.

Вариант 11

1. 82 мл. 2. Натрий. 3. CaCO_3 12,5 %; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 31 %; CaO 56,5 %. 4. 1380,82 кДж/моль. 5. 625 кг. 6. 28,1 кг. 7. 52,9 %. 8. 37 %. 9. 872,4 г. 10. 1 моль KCl и 1,5 моль O_2 ; 0,75 моль KClO_4 и 0,25 моль KCl . 11. $0,55 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $1,65 \cdot 10^{-6}$ моль/л. 13. 29,5 г. 14. 0,64 г. 15. 4,021 %; 2,26 %. 16. Zn_2Cu_3 . 17. 95 г TiCl_4 ; 75,8 г KMnO_4 ; 324,4 г HCl .

Вариант 12

1. 1,5 моль. 3 г, 33,6 л. 2. Калий. 3. 30 кг. 4. 83,08 г; 90 л H_2 . 5. $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. 6. 90 кг. 7. 93,75 %. 8. 134,92 кДж. 9. 21 г. 10. $31,53 \text{ м}^3$; 157,64 г. 11. 7,6 г. 12. 8,8 кДж. 13. 379,7 мл. 14. 85,4 %. 17. 43,2 г.

Вариант 13

1. 89,3 % Fe. 2. 103 кг. 3. 57,17 %. 5. 80 %. 6. Si_2H_6 . 7. 48,8 %. 8. Кальций. 9. 9,7 г. 10. 88,0 %. 11. $\text{CeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 12. 595,7 т. 13. 9 ч 57 мин. 14. 142,3 г, 86,2 г раствора NaOH . 15. 0,542 В. 16. 40,2 % ZnCO_3 ; 59,8 % ZnO . 17. 4,5 л, 364 г.

Вариант 14

1. Титан, $m(\text{Al}) = 2,7$ г; $m(\text{Ti}) = 7,2$ г. 2. 90 кг. 3. 92,46 %. 4. 5337,6 кДж. 5. Na_2CO_3 . 7. 3,66 % NH_3 . 8. 3,4 г PH_3 . 9. 3 л. 10. $2,56 \text{ см}^3$; 12,9 г. 11. 16,8 л. 12. 11,5 %. 13. 8,0 л. 14. 264 мл. 15. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$. 17. 1 %.

Вариант 15

1. 40,32 л. 2. 34,6 моль. 3. 0,14 г. 5. 101,5 кг поташа; 65,4 кг мела; 222,9 кг песка. 6. 42 %. 8. 7,67 н. 9. Cl_2 89,6 %; N_2 10,4 %. 10. 40,2 г. 11. LaTi_4 . 12. FeO 45 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 55$ %. 14. 98,3 %. 15. 1419 Кл; 4,24 г. 17. 0,762 г; 147,7 мл.

Вариант 16

5. 16,8 л CO . 6. 14 г. 7. 15,4 г; 59,65 г. 8. 0,78 %. 9. 4 г. 10. 34,86 % F_2 ; 65,14 % Cl_2 . 11. 6,7 кг KNO_3 ; 19,7 кг K_2MnO_4 . 13. 134,4 л.

Вариант 17

2. $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 11,3. 3. $3,2 \cdot 10^{-11}$. 5. 50 % CO ; 50 % CO_2 . 6. 11,2 л SiH_4 . 7. 577,7 л. 8. 40,556 г. 9. 7,36 г. 10. 65 % F_2 ; 35 % Cl_2 ; $D(\text{возд.}) = 1,71$. 14. 83,3 т. 17. 43,2 г.

Вариант 18

2. 23 %. 4. 108 г. 5. 40 г CaCO_3 . 7. 34,8 %; 1957,5 г. 9. 51,2 г. 10. 11,9 % раствор KBr . 11. 2,87 г. 12. 8 г. 14. 19 % и 38 г. 15. 0,747 л SO_2 . 17. 4,50 л; 364 г.

Вариант 19

2. 8,775 г. 3. 2,406 г. 4. 15,6 г $\text{Al}(\text{OH})_3$. 5. $w(\text{NaHCO}_3) = 4,36$ %; $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 16,51$ %. 6. 48,75 %. 7. 746,0 мм рт. ст. 8. HCl 18,2 %; H_3PO_3 13,6 %. 9. 66,7 %. 10. 19,96 г KCl и 24,25 г KClO . 11. $27 \cdot 10^{-40}$. 13. 0,54 л. 17. 1 %.

Вариант 20

1. 1,38 атм. 3. Осадок выпадает. 4. Al 19 %; Zn 61 %; Cu 20 %. 5. 84 %. 6. 37 мл. 7. 33,2 л. 8. H_3PO_3 1,57 %; HCl 2,1 %. 9. 3,16 г. 10. Йодид-ион. 11. 29,4 г; 20,6 л кислорода. 15. $w(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 13,7$ %. 17. 0,762 г; 147,7 мл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии объединены практические задания для выполнения контрольных работ по неорганической химии и наиболее сложный теоретический материал по химии водорода, галогенов и d-металлов, что делает его одинаково пригодным как для теоретических занятий, так и для практической подготовки.

В пособии учтены потребности заочного образования и те трудности, с которыми встречаются студенты, не получающие подробных объяснений на лекциях и работающие над курсом химии самостоятельно. Материал изложен в доступной форме, без чрезмерной кратности.

Главная цель пособия состоит в том, чтобы научить студентов умело пользоваться данным материалом и творчески подходить к изучению специальных химических дисциплин при дальнейшем обучении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 2006. – 743 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л. : Химия, 2004. – 728 с.
3. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М. : Химия, 2003. –Т.1. – 656 с.; Т 2. – 688 с.
4. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М. : Химия, 1993. – 588 с.
5. Кузьменко, Н.Е. Общая и неорганическая химия : пособие для поступающих в вузы / Н.Е. Кузьменко, С.С. Чуранов. – М. : Изд-во МГУ, 1977. – 474 с.
6. Волков, Н.И. Химия / Н.И. Волков, М.А. Мелихова. – М. : Академия, 2007. – 336 с.
7. Ардашникова, Е.И. Сборник задач по неорганической химии / Е.И. Ардашникова, Г.Н. Мазо, М.Е. Тамм ; под ред. академика Ю.Д. Третьякова. – М. : Академия, 2008. – 208 с.
8. Романцева, Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л.М. Романцева, З.Л. Лещинская, В.А. Суханова. – М : Высшая школа, 1991. – 288 с.
9. Сборник упражнений и усложненных задач с решениями по химии / Т.П. Адамович, Г.И. Васильева, Г.А. Попкович, А.Р. Улазова. – Мн. : Вышэйшая школа, 1979. – 255 с.
10. Любимова, Н.Б. Вопросы задачи по общей и неорганической химии / Н.Б. Любимова. – М. : Высшая школа, 1990. – 351 с.
11. Руководство к лабораторным работам по общей и неорганической химии / под ред. проф. Ф.Я. Кульба. – Л. : Химия, 1976. – 280 с.
12. Лидин, Р.А. Задачи по неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М. : Высшая школа, 1990. – 319 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПРОГРАММА	4
1. ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТАЛЛОВ	8
1.1. Общая характеристика	8
1.2. Физические свойства	8
1.3. Химические свойства	9
1.4. Получение металлов	14
1.5. Примеры задач с решением	15
2. ОБЩИЙ ОБЗОР НЕМЕТАЛЛОВ	17
2.1. Общая характеристика	17
2.2. Физические свойства	18
2.3. Химические свойства	18
2.4. Важнейшие бинарные соединения неметаллов	21
2.5. Примеры задач с решением	27
3. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ...	29
4. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	32
4.1. Водород	32
4.2. Фтор	37
4.3. Подгруппа хлора	43
4.4. Подгруппа марганца	59
4.5. Подгруппа хрома	72
5. ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ	87
6. ОТВЕТЫ	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122