

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ  
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра водоснабжения, химии и экологии

Е. Ф. КУДИНА, О. А. ЕРМОЛОВИЧ

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением  
в сфере высшего образования Республики Беларусь по образованию  
в области строительства и архитектуры  
в качестве пособия для студентов специальностей  
1-70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство»,  
1-70 03 01 «Автомобильные дороги»,  
1-70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»*

Гомель 2021

УДК 546.1/3.04(075.8)  
ББК 24.12  
К88

Рецензенты: доцент кафедры химии канд. хим. наук, доцент *Е. В. Воробьева* (ГГУ им. Ф. Скорины); зав. отделом «Композиционные материалы и рециклинг полимеров», д-р техн. наук, профессор *В. М. Шаповалов* (ГНУ ИММС НАН Беларуси)

**Кудина, Е. Ф.**

К88 Химические свойства металлов и неметаллов : пособие / Е. Ф. Кудина, О. А. Ермолович ; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2021. – 119 с.  
ISBN 978-985-891-017-4

В краткой форме изложены основные теоретические положения о свойствах металлов и неметаллов: получение металлов и неметаллов, структура элементов, химические свойства элементов и их соединений, закономерности химических процессов, а также практические свойства металлов и неметаллов и их соединений.

Предназначено для студентов специальностей «Промышленное и гражданское строительство», «Автомобильные дороги» и «Водоснабжение, водотведение и охрана водных ресурсов».

УДК 546.1/3.04(075.8)  
ББК 24.12

**ISBN 978-985-891-017-4**

© Кудина Е. Ф., Ермолович О. А., 2021  
© Оформление. БелГУТ, 2021

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химические свойства металлов, сплавов и неметаллов обуславливают их широкое использование во многих отраслях современного производства, например, приборостроительной, химической, электротехнической, радиоэлектроники, ядерной, космической и других отраслях промышленности. Актуальными задачами материаловедения является совершенствование технологий получения и методов обработки металлов, разработка новых составов и структур сплавов, что в дальнейшем обеспечивает надежность и долговечность создаваемых конструкций и механизмов, а также возможности экономии материальных, энергетических и трудовых ресурсов. Данное пособие предназначено для студентов технических специальностей и направлено на получение новых знаний и расширения кругозора в области химических свойств металлов и неметаллов, а также различных сплавов. Полученные знания являются необходимыми в высокопрофессиональной деятельности инженера любой отрасли промышленности. Главными задачами авторов являлись: обеспечение повышения знаний студентов в данной области, содействие развитию интеллектуальных и творческих способностей, самостоятельность в расширении научных знаний химических свойств металлов и неметаллов и инженерный подход в поиске оригинальных решений материаловедческих задач.

Специфика подготовки инженеров строительных и транспортных специальностей Беларуси вызывает необходимость в издании данного пособия, базирующегося на современных разработках ведущих ученых и специалистов в этих отраслях промышленного производства с учетом большого педагогического опыта авторов пособия.

# 1 ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

**Металлы** – группа химических элементов, обладающих в виде простых веществ характерными металлическими свойствами. В настоящее время открыто 118 химических элементов, из которых к металлам относят (в том числе полуметаллы и полупроводники):

**6** элементов в группе щелочных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

**4** – в группе щелочноземельных металлов: Ca, Sr, Ba, Ra, Mg и Be;

**38** – в группе переходных металлов:

– Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;

– Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd;

– Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg;

– Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn;

**7** – в группе легких металлов: Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi;

**7** – в группе полуметаллов: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po;

**14** – в группе лантаноидов и лантан (La): Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;

**14** – в группе актиноидов и актиний (Ac): Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Также металлическими свойствами может обладать водород. Таким образом, к металлам могут относиться более 90 элементов из всех открытых.

## 1.1 Отличия металлов от неметаллов

1 Все металлы, исключая ртуть, имеют твердое агрегатное состояние, тогда как неметаллы существуют как в твердом, так и в газообразном или жидком состоянии. Для металлов характерны высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск, ковкость. Некоторые металлы обладают магнитными свойствами.

2 Атомы металлов на внешнем уровне имеют небольшое число электронов и слабее их удерживают, чем неметаллы. Нейтральные атомы металлов легко отдают электроны, превращаясь в катионы. Отрицательно заряженных ионов металлы не образуют. Неметаллы способны как присоединять, так и отдавать электроны.

3 Металлы в нейтральном состоянии проявляют только восстановительные свойства, а неметаллы – как окислительные, так и восстановительные свойства.

4 Неметаллы более склонны к образованию ковалентных связей. Металлы в нейтральном состоянии связаны металлической связью, а в соединениях образуют ионные или полярные ковалентные связи.

5 Для металлов характерна непрозрачность, поскольку подвижные электроны металла гасят световое излучение, превращая световую энергию в

тепловую. В определенных условиях падающий на металл луч может выбивать электроны (фотоэффект).

6 Большинство металлов одинаково отражают свет всех длин волн и имеют серебристый цвет. Только медь и золото поглощают соответственно зеленый и голубой свет, поэтому медь окрашена в красный цвет, а золото – в желтый. Неметаллы чаще окрашены в различные цвета, поскольку они способны избирательно поглощать световое излучение различной длины.

7 Металлы имеют высокую тепло- и электропроводность, что объясняется наличием в металле свободных электронов. Наилучшими проводниками являются серебро и медь, наихудшим – ртуть. Неметаллы плохо проводят тепло и электричество, некоторые из них являются полупроводниками.

8 Металлы имеют хорошую механическую деформируемость и пластичность, в основе которой лежит способность слоев металла смещаться относительно друг друга без разрушения, т. к. электронный газ перемещается вслед за ионами металлов. Смещение ионов в кристаллах неметаллов ведет к разрушению, т. к. при этом могут сближаться одноименно заряженные ионы, что вызывает отталкивание.

9 Плотность металлов изменяется в широких пределах. Металлы с плотностью менее  $5 \text{ г/см}^3$  называются легкими, а выше этой цифры – тяжелыми. Так, плотность лития –  $0,53$ ; алюминия –  $2,7$ ; свинца –  $11,3$ ; золота –  $19,3$ ; осмия –  $22,6 \text{ г/см}^3$ . Простые вещества неметаллов, как правило, имеют небольшую плотность.

10 В зависимости от магнитных свойств, различают металлы диамагнитные (выталкиваются магнитным полем: Cu, Au, Zn, Hg и др.), парамагнитные (втягиваются магнитным полем: Sc, Ti, V, Cr, Mn, W, Pt и др.) и ферромагнитные (после пребывания в магнитном поле способны намагничиваться: Fe, Co, Ni).

## 1.2 Физические свойства металлов

Все металлы (кроме ртути и, условно, франция) при нормальных условиях находятся в твердом состоянии, однако обладают различной твердостью.

Температуры плавления чистых металлов лежат в диапазоне от  $-39 \text{ }^\circ\text{C}$  (ртуть) до  $3410 \text{ }^\circ\text{C}$  (вольфрам). Температура плавления большинства металлов (за исключением щелочных) высока, однако некоторые металлы, например, олово и свинец, могут расплавиться на обычной электрической или газовой плите. В таблице 1.1 приведены основные физические свойства некоторых металлов.

В зависимости от плотности, металлы делят на легкие (плотность  $0,53\text{--}5 \text{ г/см}^3$ ) и тяжелые ( $5\text{--}22,5 \text{ г/см}^3$ ). Самым легким металлом является литий (плотность  $0,53 \text{ г/см}^3$ ). Самый тяжелый металл в настоящее время назвать невозможно, т. к. плотности осмия и иридия – двух самых тяжелых металлов – почти равны (около  $22,6 \text{ г/см}^3$  – ровно в два раза выше плотности свинца), а вычислить их

точную плотность крайне сложно: для этого нужно полностью очистить металлы, ведь любые примеси снижают их плотность.

*Таблица 1.1 – Физические свойства металлов*

Металл	Плотность, $\times 10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Теплоемкость, кДж/(кг·град) при 20 °С	Температура плавления, °С	Теплота плавления, кДж/кг
Алюминий	1,738	0,88	658,7	0,32–0,39
Вольфрам	19,35	0,24	3420	–
Железо	7,874	0,45	1539	0,293
Кобальт	8,90	0,45	1493	–
Магний	1,848	1,3	651	0,373
Медь	8,96	0,39	1083	0,214
Никель	8,91	0,46	1453	0,24–0,30
Олово	7,29	0,23	231,9	0,059
Свинец	11,35	0,13	327,3	0,0255
Сталь	7,7–7,9	0,46	1300–1400	0,205
Чугун	7,0	0,5	1100–1200	0,096–0,14

Большинство металлов пластичны, например, металлическую проволоку можно согнуть, и она не сломается. Это происходит из-за смещения слоев атомов металлов без разрыва связи между ними. Самыми пластичными являются золото, серебро и медь. Из золота можно получить фольгу толщиной 0,003 мм, которую используют для золочения изделий. Однако не все металлы пластичны. Проволока из цинка или олова хрустит при сгибании; марганец и висмут при деформации почти не сгибаются, а сразу ломаются. Пластичность зависит и от чистоты металла. Химически чистый хром пластичен, а загрязненный незначительными примесями, становится хрупким и более твердым.

Все металлы хорошо проводят электрический ток. Это обусловлено наличием в их кристаллических решетках подвижных электронов, перемещающихся под действием электрического поля. Серебро, медь и алюминий имеют наибольшую электропроводность; по этой причине последние два металла чаще всего используют в качестве материала для проводов. Очень высокую электропроводность имеет также натрий. В экспериментальной аппаратуре известны попытки применения натриевых токопроводов в форме тонкостенных труб из нержавеющей стали, заполненных натрием. Благодаря малому удельному весу натрия, при равном сопротивлении натриевые «провода» получаются значительно легче медных и даже несколько легче алюминиевых.

Высокая теплопроводность металлов также зависит от подвижности свободных электронов. Поэтому ряд теплопроводности металлов похож на ряд электропроводности. Лучшим проводником тепла, как и электричества, является серебро. Натрий также находит применение как хороший проводник тепла и широко применяется в клапанах автомобильных двигателей для улучшения их охлаждения.

Цвет у большинства металлов примерно одинаковый – светло-серый с голубоватым оттенком. Золото, медь и цезий соответственно желтого, красного и светло-желтого цвета.

Условно (исторически) металлы делят на две большие группы: черные и цветные. К черным металлам, имеющим темно-серый цвет, относятся железо и сплавы на его основе (сталь, чугун и ферросплавы). Все остальные металлы и сплавы составляют группу цветных (нежелезных) металлов. Характерной окраской для них является красная, желтая и белая. Однако наибольшее применение в строительстве имеют черные металлы. Стоимость их значительно ниже цветных. Вместе с тем цветные металлы обладают рядом ценных свойств, благодаря которым они тоже применяются в строительстве. Из группы цветных металлов выделяют благородные и редкие. Благородные получили такое название благодаря очень высоким физико-химическим и механическим свойствам как в чистом виде, так и в виде соединений с другими металлами. К ним относят золото, серебро и платиновые металлы. Признаками редкого металла в технике считается малая распространенность в природе, сложная технология получения, сравнительная новизна практического применения и др. Поэтому важнейшими отраслями их применения являются ядерная энергетика, ракетная техника, радиоэлектроника. К ним относят галлий, индий, бериллий, цезий и др. Различают технически чистые металлы и сплавы. Чистые металлы состоят из одного основного элемента и незначительного количества примесей других элементов. По степени чистоты различают металлы технической, высокой и особой чистоты. Однако чистые металлы находят ограниченное применение как в строительстве, так и в других областях промышленности. В большинстве случаев они обладают недостаточно высокими физическими, механическими и химическими свойствами, имеют сравнительно высокую стоимость, достаточно сложную технологию получения и переработки и мало пригодны для технических целей. Их используют, как правило, только в тех случаях, когда к материалу предъявляются высокие требования в отношении тепло- и электропроводности, высокой температуры плавления и т. п., например, в изготовлении проводов, кабелей, обмоток электрических машин и др. Для изменения свойств металлов в требуемом направлении их сплавляют с другими элементами. Такие соединения или системы, состоящие из двух или нескольких металлов, или металлов и некоторых неметаллов, называют сплавами, а элементы, входящие в их состав, – компонентами.

### **1.3 Структура металлов**

Ни один металл невозможно приготовить в абсолютно чистом состоянии. Технически «чистые» металлы могут содержать до нескольких процентов примесей, и если эти примеси являются элементами с низким атомным весом (например, углерод, азот или кислород), то в пересчете на атомные

проценты содержание этих примесей может быть очень большим. Первые небольшие количества примесей в металле обычно входят в кристалл в виде твердого раствора. Можно выделить два главных типа твердых растворов:

– первый, когда атомы примеси меньше атомов металла-растворителя и растворенные атомы располагаются в решетке растворителя по междоузлиям или «пустотам». Образование таких твердых растворов внедрения почти всегда сопровождается расширением решетки растворителя, и в окрестности каждого растворенного атома есть локальное искажение решетки;

– второй, когда атомы примеси и растворителя имеют приблизительно одинаковые размеры, образуется твердый раствор замещения, в котором атомы растворенного элемента замещают атомы растворителя так, что атомы обоих сортов занимают места в узлах общей решетки. В таких случаях вокруг каждого растворенного атома есть искаженная область. Как будет при этом решетка расширяться или сжиматься зависит от относительных размеров атомов растворителя и растворенного вещества.

Для большей части металлов наиболее важными элементами, образующими твердые растворы внедрения, являются водород, бор, углерод, азот и кислород. Присутствие дислокаций всегда приводит к появлению аномально больших или малых межатомных расстояний. В присутствии примесей каждая дислокация окружена «атмосферой» примесных атомов. Примесные атмосферы «закрепляют» дислокации, потому что в результате перемещения дислокаций будет образовываться новая конфигурация с повышенной энергией. Границы между кристаллами также являются областями с аномальными межатомными расстояниями и, следовательно, они растворяют примесные атомы легче, чем неискаженные области кристаллов.

При увеличении содержания примесей растворенные атомы входят в основную массу кристалла, однако еще есть избыток примеси по границам зерен и вокруг дислокаций. Когда содержание примеси превышает предел растворимости, появляется новая фаза, которая может представлять собой растворенное вещество, промежуточную фазу или соединение. В таких случаях границы между фазами могут быть двух родов. В общем случае кристаллическая структура частиц примеси отлична от структуры металла-растворителя, поэтому решетки двух фаз не могут переходить одна в другую, образуя непрерывную структуру. В таких случаях на границах раздела фаз образуются слои с нерегулярной (искаженной) структурой. С образованием границ связано появление свободной поверхностной энергии, однако энергия деформации решетки растворителя относительно невелика. В таких случаях говорят, что эти частицы выделяются некогерентно.

При повышении температуры вследствие увеличения амплитуды колебаний атомов может образоваться дефект кристаллической решетки, который называют вакансия или «дырка». Диффузия вакансий является одним из механизмов образования дислокаций. Как правило, кристаллизация ме-



талла происходит путем переохлаждения с образованием дендритной структуры. По мере разрастания дендритные кристаллы соприкасаются, образуя при этом различные дефекты структуры. В большинстве случаев металл затвердевает так, что первая порция кристаллов содержит меньше примесей, чем последующие. Поэтому, как правило, примеси концентрируются на границах зерен, образуя стабильные структуры.

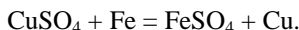
#### 1.4 Химические свойства металлов

Атомы металлов имеют сравнительно большие размеры и слабо связанные с ядром внешние электроны. Поэтому металлы характеризуются низкой энергией ионизации и легко отдают электроны. Характерным химическим свойством металлов в нейтральном состоянии является восстановительная активность. В то же время ионы металлов могут присоединять электроны и проявлять окислительные свойства. По восстановительной способности металлы располагаются в ряд напряжений Бекетова, который в настоящее время известен как ряд стандартных электродных потенциалов:

Li, Cs, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Bi, Cu, Ag, Hg, Os, Au.

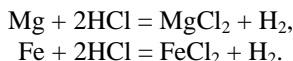
1 Чем левее в электрохимическом ряду находится металл, тем сильнее его восстановительные свойства и легче он окисляется.

2 Активные металлы вытесняют менее активные из водных растворов или расплавов их солей:



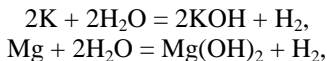
Активные металлы (от Li до Zn) взаимодействуют с водой.

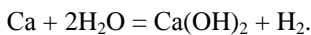
3 Все металлы с отрицательным значением электродного потенциала окисляются ионами водорода, образующимися в результате диссоциации кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб), H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH), и вытесняют водород из кислот.



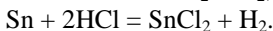
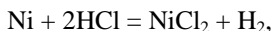
Некоторые металлы пассивируются кислотами из-за образования на их поверхности прочных пленок оксидов или солей. Так, Pb пассивируется разбавленной серной кислотой.

4 Наиболее активные металлы (Li, Cs, Rb, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn) на холоде или при нагревании окисляются ионами водорода, которые появляются в результате диссоциации воды (H<sub>2</sub>O → H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>). Они разлагают воду с выделением водорода:



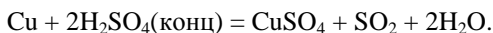


5 Металлы, которые стоят между цинком и водородом (Cr, Fe, Ni, Sn, Pb) в электрохимическом ряду напряжений окисляются только кислотами, но не водой (в воде не хватает ионов водорода):

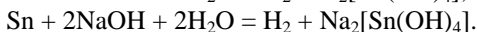
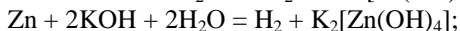
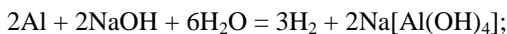


6 Металлы, стоящие в электрохимическом ряду после водорода (Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Os, Au), ни водой, ни кислотами не окисляются.

7 Большинство металлов окисляются кислотами-окислителями ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц)), исключая Au, Pt и металлы, которые пассивируются этими кислотами. Так, холодная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) пассивирует железо и алюминий, а  $\text{HNO}_3$  (конц) – железо, алюминий, хром.



8 Амфотерные металлы окисляются также щелочами:



9 Другие свойства металлов:

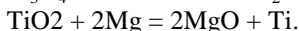
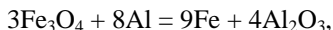
а) почти все металлы (кроме золота и платиновых металлов) образуют оксиды, а наиболее активные – не только оксиды, но и пероксиды;

б) активные металлы образуют ионные или ковалентные гидриды (типа  $\text{NaH}$ ,  $\text{Al}_2\text{H}_6$ ), менее активные соединения – включения (твердые растворы);

в) все металлы образуют соединения с фтором, хлором;

г) почти все металлы, кроме золота и платиновых металлов, образуют соединения с серой (сульфиды), углеродом (карбиды), фосфором (фосфиды), кремнием (силициды). Щелочные и щелочноземельные металлы образуют соединения с азотом (нитриды);

д) активные металлы вытесняют менее активные металлы из оксидов:



В самородном виде встречаются лишь немногие металлы (золото, серебро, платина, ртуть, олово). Большинство металлов находятся в виде минералов (руд), из которых эти металлы необходимо извлечь. Руды с малым содержанием металлов, как правило, предварительно обогащают.

## 1.5 Основные методы получения металлов

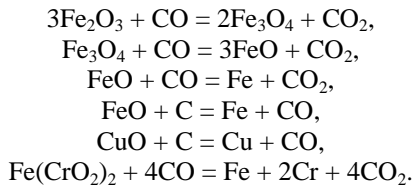
Металлы извлекают из руды при добыче полезных ископаемых. Добытые руды являются богатым источником металлов. Для выяснения нахождения руд в земной коре используются специальные поисковые методы, включающие разведку и исследование рудных месторождений. Месторождения руд разрабатываются открытым или карьерным способом и подземным или шахтным способом. Иногда применяется комбинированный (открыто-подземный) способ разработки рудных месторождений.

После извлечения руды они, как правило, подвергаются обогащению. Из исходного минерального сырья выделяют один или несколько полезных компонентов – рудный концентрат(ы), промышленные продукты и отвальные хвосты. В процессах обогащения используют отличия минералов полезного компонента и пустой породы в плотности, магнитной восприимчивости, смачиваемости, электропроводности, дисперсности, форме зерен, химических свойствах и др.

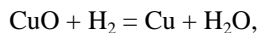
Из добытой и обогащенной руды металлы извлекаются, как правило, с помощью химического или электролитического восстановления. В пирометаллургии для преобразования руды в металлическое сырье используются высокие температуры, в гидрометаллургии применяют для тех же целей водную химию. Используемые методы зависят от вида металла и типа загрязнения. Когда металлическая руда является ионным соединением металла и неметалла, для извлечения чистого металла она обычно подвергается выплавлению – нагреву с восстановителем. Многие распространенные металлы, такие как железо, медь, олово, плавят с использованием углерода в качестве восстановителя. Некоторые металлы, такие как алюминий и натрий, не имеют ни одного экономически оправданного восстановителя и извлекаются с применением электролиза. Сульфидные руды обжигаются на воздухе с целью образования оксидов.

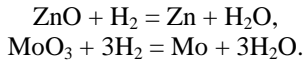
**Пирометаллургия** – восстановление металлов из руд при высоких температурах с помощью восстановителей.

1 Восстановление углем (коксом) или монооксидом углерода для получения чугуна и железа, хрома, цинка, меди и других металлов:

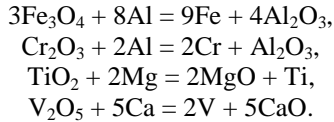


2 Восстановлением водородом получают металлы из оксидов:

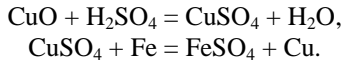




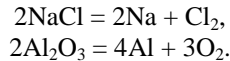
3 Восстановление с помощью алюминия (алюмотермия) и других активных металлов:



**Гидрометаллургия** – это перевод нерастворимых руд металлов в растворимые соединения. Так, например, нерастворимый оксид меди обрабатывают серной кислотой, а из сульфата меди получают чистую медь, вытесняя ее железом:



**Электрометаллургия** – это получение металлов с помощью электролиза. Так получают алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы, очищают металлы от примесей.



## 1.6 Характеристика сплавов

Сплавы это гомогенные (однородные) смеси расплавленных металлов или продуктов их затвердения. Существует еще одно определение сплавов – это вещества, получаемые сплавлением или спеканием двух или нескольких элементов, называемых компонентами. Сплав считается металлическим, если его основу (более 50 % по массе) составляют металлические компоненты.

Известно более 800 сплавов. Различают:

- черные сплавы (чугун, стали),
- цветные сплавы (бронза, латунь),
- легкие сплавы (дюралюминий, магналий),
- благородные сплавы (сплавы золота и т. д.)

Металлические сплавы обладают более высокой прочностью и другими механическими свойствами по сравнению с чистыми металлами. В зависимости от природы сплавляемых компонентов сплавы, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать разные по строению и свойствам продукты. Характер взаимодействия компонентов при сплавлении зависит от их положения в таблице Д. И. Менделеева, особенностей строения электронных оболочек их атомов, типов и параметров их кристаллических решеток, соотношения температур их плавления, атомных диаметров и других факторов.

Компоненты при сплавлении могут образовывать смеси с малой взаимной растворимостью, неограниченно или частично растворяться друг в друге или образовывать химические соединения. Смесь образуется при взаимодействии компонентов, не способных к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступающих в химическую реакцию с образованием соединения (рисунок 1.1). В этих условиях сплав состоит из чистых зерен обоих компонентов, сохраняющих присущие им типы кристаллических решеток и прочностные свойства. Механические свойства таких сплавов зависят от количественного соотношения компонентов, от размеров и формы зерен.

Химическое соединение характеризуется специфической кристаллической решеткой, отличной от решеток обоих компонентов. При образовании химического соединения соотношение чисел атомов элементов соответствует стехиометрической пропорции, что выражается формулой  $A_nB_m$  – связь между атомами в них сильнее и жестче металлической, поэтому они являются очень твердыми и хрупкими веществами.

Химическое соединение характеризуется также определенной температурой плавления и скачкообразным изменением свойств при изменении состава. Если химическое соединение образуется только металлическими элементами, то в узлах решеток располагаются положительно заряженные ионы, удерживаемые электронным газом – возникает металлическая связь.

При образовании химического соединения металла с неметаллом возникает ионная связь. В результате взаимодействия элементов в этом случае атом металла отдает электроны (валентные) и становится положительным ионом, а атом неметалла принимает электроны на свою внешнюю оболочку и становится отрицательным ионом. В решетке химического соединения такого типа элементы удерживаются электростатическим притяжением.

Если образующиеся в сплавах химические соединения оказываются стойкими веществами, не диссоциирующими при нагревании вплоть до температуры плавления, то их принято рассматривать в качестве самостоятельных компонентов, способных образовывать сплавы с компонентами сплава.

К сплавам относят твердые растворы и интерметаллические соединения, хотя есть несколько вариантов взаимодействия металлов друг с другом.

1 Твердые растворы – сплавы, образующиеся из металлов, имеющих близкие по размерам радиусы атомов (серебро – золото, платина – золото, медь – никель). Эти металлы смешиваются в любом соотношении в расплавленном

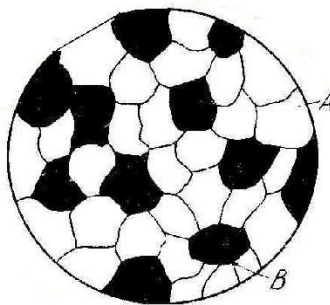


Рисунок 1.1 – Микроструктура смеси:  
 А – механическая смесь № 1;  
 В – механическая смесь № 2

состоянии и в любых соотношениях кристаллизуются. В твердых растворах атомы обоих металлов имеют общую кристаллическую решетку. При образовании твердых растворов внедрения атомы растворенного вещества, например С, располагаются между атомами вещества, например А, в кристаллической решетке растворителя. Следовательно, диаметр атома С должен быть невелик, а внутри решетки металла А должно быть достаточное пространство для атома С (рисунок 1.2). Искажения решетки при образовании твердых растворов внедрения больше, чем при образовании твердых растворов замещения, поэтому у них более резко изменяются свойства.

2 Интерметаллические соединения. Расплавленные металлы взаимодействуют между собой с образованием химических связей и имеют постоянный состав. Например, сплавы CuZn,  $\text{Ca}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Pb}$ , NaHg.

3 Металлы смешиваются между собой только в жидком состоянии, а при охлаждении однородного твердого раствора не образуется. Твердая масса состоит из мелких кристаллов исходных компонентов. Так, кристаллизуется расплавленная смесь олова и свинца, серебра и свинца.

4 Металлы не растворяются друг в друге (ни в жидком, ни в твердом состоянии), например, Zn и Pb, Al и Na.

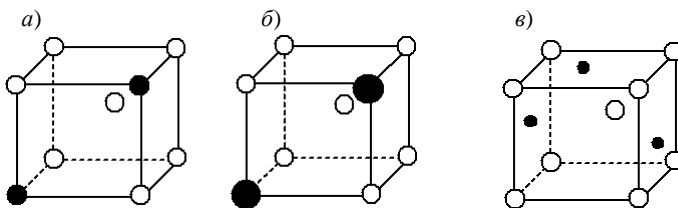


Рисунок 1.2 – Кристаллическая решетка:

*a* – неограниченный твердый раствор замещения; *б* – ограниченный твердый раствор замещения;  
*в* – твердый раствор внедрения

### Примеры сплавов:

Чугун – сплав железа с углеродом (более 2 %) и другими добавками.

Сталь – сплав железа с углеродом (менее 2 %) и другими добавками.

Латунь – сплав меди с цинком (5–45 %).

Бронза – сплав меди с оловом (до 20 %)

Константан – сплав меди (60 %), никеля (38 %), марганца (12 %).

Мельхиор – сплав меди (80 %) и никеля (20 %).

Нихром – сплав никеля (60 %), железа (14–18 %), хрома (18 %).

Баббиты – сплав свинца (65 %), олова (15–17 %) сурьмы (15–17 %), меди (2 %).

Дюралюминий – сплав алюминия (90 %), меди (35 %), магния (4 %).

Силумин – сплав алюминия (86–88 %) и кремния (12–14 %).

Магналий – сплав алюминия (80–97 %) с магнием (3–20 %).

Интерес к упрочнению материалов обусловлен стремлением к уменьшению их расхода, увеличению прочности, износостойкости, коррозионной стойкости деталей и изделий, сопротивлению хрупкому разрушению, выносливости, надежности и повышению срока службы, а также увеличению других механических и эксплуатационных характеристик материалов деталей машин, конструкционных и строительных материалов и конструкций. Любое упрочнение, с энергетической точки зрения, представляет собой создание структуры с повышенной величиной внутренней или свободной энергии. Повышение внутренней энергии при структурных превращениях реализуется тремя основными способами: ростом плотности дефектов кристаллической структуры, переходом материала в более энергоемкое полиморфное состояние и повышением структурно-энергетических параметров исходной структуры за счет свободной энергии модифицирующих компонентов. В разных способах упрочнения проявляются свои доминирующие структурно-энергетические механизмы упрочнения. Так, в технологиях поверхностного модифицирования имеют место полиморфные превращения и повышение концентрации специальных легирующих компонентов. В технологиях пластического деформирования главную роль играет увеличение плотности дефектов кристаллической решетки. При воздействии на материалы и вещества концентрированных потоков энергии проявляются все структурно-энергетические механизмы упрочнения (повышение плотности дефектов кристаллической решетки, полиморфные превращения и легирование).

К основным способам упрочнения металлов и сплавов относятся: легирование с образованием твердых растворов; пластическое деформирование; упрочнение термическими и химико-термическими методами.

### **1.7 Перспективные направления применения сталей**

Сталь – это сплав железа с углеродом (и другими элементами), содержащий не менее 45 % железа и углерода в количестве от 0,02 до 2,14 %. При содержании углерода от 0,6 до 2,14 % сталь называется высокоуглеродистой. Если содержание углерода в сплаве превышает 2,14 %, то такой сплав называется чугуном. Углерод придает сплавам прочность и твердость, но снижает пластичность и вязкость.

Стали с очень высокими упругими свойствами находят широкое применение в машино- и приборостроении. В машиностроении их используют для изготовления рессор, амортизаторов, силовых пружин различного назначения. В приборостроении – для многочисленных упругих элементов: мембран, пружин, пластин реле, сильфонов, растяжек, подвесок.

Пружины, рессоры машин и упругие элементы приборов характеризуются многообразием форм, размеров, различными условиями работы. Особенность их работы состоит в том, что при больших статических, циклических или ударных

нагрузках в них не допускается остаточная деформация. В связи с этим все пружинные сплавы, кроме механических свойств, характерных для всех конструкционных материалов (прочности, пластичности, вязкости, выносливости), должны обладать высоким сопротивлением к малым пластическим деформациям.

Свойства сталей зависят от состава и структуры, которые формируются присутствием и процентным содержанием следующих компонентов.

Углерод – элемент, с увеличением процентного содержания которого в стали увеличивается твердость и прочность, при этом уменьшается пластичность.

Кремний и марганец (в пределах от 0,5 до 0,7 %) существенного влияния на свойства стали не оказывают. Эти элементы вводятся в большинство углеродистых и низколегированных марок сталей во время операции раскисления (сначала вводят ферромарганец, затем – ферросилиций, как дешевые раскисляющие ферросплавы).

Сера является вредной примесью, образует с железом химическое соединение FeS (сульфид железа). Сульфид железа в сталях образует с железом эвтектику с температурой плавления 1258 К, которая обуславливает ломкость материала при обработке давлением с подогревом. Указанная эвтектика при термической обработке расплавляется, в результате чего между зернами теряется связь и образуются трещины. Кроме этого, сера уменьшает пластичность и прочность, износостойкость и коррозионную стойкость стали.

Фосфор также является вредной примесью, т. к. придает стали хладноломкость (хрупкость при пониженных температурах). Это объясняется тем, что фосфор вызывает сильную внутрикристаллическую ликвацию. Однако существуют группа сталей с повышенным содержанием фосфора, так называемые «автоматные стали», металлоизделия из которых (например, болты, гайки и пр.) легко поддаются обработке резанием на револьверных токарных станках-полуавтоматах).

Феррит – железо с объемноцентрированной кристаллической решеткой. Сплавы на его основе обладают мягкой и пластичной микроструктурой.

Цементит – карбид железа, химическое соединение с формулой Fe<sub>3</sub>C, наоборот, придает стали твердость. При появлении в структуре заэвтектоидной стали свободного цементита (при концентрации более 0,8 %) пропадает четкая связь между содержанием углерода и комплексом механических свойств: твердостью, ударной вязкостью и прочностью.

Перлит – эвтектоидная (мелкодисперсная механическая) смесь двух фаз – феррита и цементита. Содержит 1/8 часть цементита (точнее – согласно правилу «рычага», если пренебречь растворимостью углерода в феррите при комнатной температуре – 0,8/6,67) и поэтому имеет повышенную прочность и твердость по сравнению с ферритом. Доэвтектоидные стали гораздо более пластичны, чем заэвтектоидные.

Стали содержат до 2,14 % углерода. Фундаментом науки о стали как сплава железа с углеродом является диаграмма состояния сплавов железо – углерод.



Данная диаграмма – это графическое отображение фазового состояния сплавов железа с углеродом в зависимости от их химического состава и температуры. Для улучшения механических и других характеристик сталей применяют легирование. Главная цель легирования подавляющего большинства сталей – повышение прочности за счет растворения легирующих элементов в феррите и аустените, образования карбидов и увеличения прокаливаемости. Кроме того, легирующие элементы могут повышать устойчивость стали против коррозии, термостойкость, жаропрочность и др. Такие элементы, как хром, марганец, молибден, вольфрам, ванадий и титан образуют карбиды, а никель, кремний, медь и алюминий карбидов не образуют. Кроме этого, легирующие элементы уменьшают критическую скорость охлаждения при закалке, что необходимо учитывать при назначении режимов закалки (температуры нагрева и среды для охлаждения). При значительном содержании легирующих элементов может существенно измениться структура, что приводит к образованию новых структурных классов по сравнению с углеродистыми сталями.

### ***Конструкционные стали***

Конструкционные стали должны обладать высокой конструктивной прочностью, обеспечивать длительную и надежную работу конструкции в различных условиях эксплуатации.

Материалы, идущие на изготовление конструктивных элементов, деталей машин и механизмов, должны наряду с высокой прочностью и пластичностью хорошо сопротивляться ударным нагрузкам и обладать запасом вязкости. При знакопеременных нагрузках должны обладать высоким сопротивлением усталости, а при трении – сопротивлением износу. Во многих случаях необходимы коррозионная стойкость, сопротивление хрупкому разрушению и т. д.

Помимо высокой надежности и конструктивной прочности, конструкционные материалы должны обладать высокими технологическими свойствами – хорошие литейные свойства, обрабатываемость давлением, резанием, хорошая свариваемость.

К *строительным сталям* относятся конструкционные стали, применяемые для изготовления металлических конструкций и сооружений, для армирования железобетона.

К *низколегированным строительным сталям* относят низкоуглеродистые свариваемые стали, содержащие недорогие и недефицитные легирующие элементы и обладающие повышенной прочностью и пониженной склонностью к хрупким разрушениям по сравнению с углеродистыми сталями. Применение низколегированных сталей позволяет уменьшить массу строительных конструкций, получить экономию металла, повысить надежность конструкций. Низколегированные строительные стали содержат до 0,25 % углерода, 2–3 % легирующих элементов (Cr, Si, Mn), микродобавки (Y, Nb, Ti, Al, N) и др.

Требования к сталям:

- определенное сочетание прочностных и пластических свойств;
- малая склонность к хрупким разрушениям;
- коррозионная стойкость;
- хорошая свариваемость;
- обработка резанием.

Детали строительных конструкций обычно соединяют сваркой, поэтому основным требованием к строительным сталям является хорошая свариваемость. Стали этого класса не должны давать горячих и холодных трещин. Склонность к образованию трещин зависит от содержания углерода. Горячие трещины образуются в сварном шве в период кристаллизации вследствие расширения интервала кристаллизации металла шва. Интервал кристаллизации растет с увеличением содержания углерода. Металл шва и околошовной зоны нагревается выше критических точек. При охлаждении протекает процесс распада аустенита, сопровождающийся объемными изменениями. Чем выше содержание углерода, тем выше объемные изменения, тем больше опасность образования холодных трещин. Поэтому стали, используемые для изготовления строительных конструкций, не должны содержать углерода более 0,25 %.

К *машиностроительным* сталям относят конструкционные стали, предназначенные для изготовления различных деталей и механизмов машин, отдельных видов машин. Для деталей и изделий находят применение дешевые углеродистые качественные стали, чаще всего для изделий неотвественного назначения, и легированные стали для ответственных тяжело нагруженных деталей.

Для изготовления деталей, находящихся под действием динамических нагрузок в условиях поверхностного износа, применяют стали с содержанием углерода 0,1–0,3 %, подвергая их цементации, закалке и низкому отпуску.

Для наиболее ответственных тяжело нагруженных деталей машин применяют *легированные* стали, подвергаемые улучшению, т. е. закалке с высоким отпуском. Эти стали содержат 0,3–0,5 % С, 1–6 % легирующих элементов. Стали закалывают от 820–880 °С в масле (крупные детали в воде), высокий отпуск проводят при 500–650 °С с последующим охлаждением в воде, масле или на воздухе (в зависимости от состава стали).

## 1.8 Коррозия металлов и сплавов

**Коррозия** – это термин, используемый для обозначения широкого класса видов нежелательного повреждения металла в результате его химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Под повреждением понимается образование различных коррозионных дефектов (каверн, язв, питтингов, трещин), уменьшение толщины стенок, деградация свойств и строения (изменение структуры связано в основном с

субструктурой матрицы металла) материала несущих элементов конструкции в процессе эксплуатации и приводящее к потере или снижению ее работоспособности. Коррозия многообразна в своем проявлении и способствует в конечном итоге разрушению материалов (в первую очередь за счет локальных видов коррозии) и выходу оборудования из строя. Является самопроизвольным процессом, вызванным термодинамической неустойчивостью металлов, т. е. стремлением к уменьшению свободной энергии в различных средах при данных внешних условиях.

Коррозии подвержены все металлические и неметаллические материалы. К данному процессу не относятся принудительное растворение металлов в кислотах с целью получения солей и процессы гальванотехники, радиоактивный распад, эрозия, износ трущихся деталей, шлифование. На скорость и механизм коррозионных процессов большое влияние могут оказывать внешние факторы – температуры, давление среды, напряжение, скорость потока жидкости и газа, наличие трения, кавитации, облучения.

По природе гетерогенных процессов взаимодействия окружающей среды с металлами эти процессы можно разделить на *два основных типа*:

- химическая коррозия, протекающая в сухой атмосфере и чаще всего при повышенных температурах (газовая коррозия); наблюдается при взаимодействии с неэлектролитами;

- электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие взаимодействия их с электролитически проводящей средой.

Газовая коррозия металла протекает при его взаимодействии с газами ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$  и др.) при повышенных температурах (закалка, отжиг, ковка, прокатка (технологические процессы), а также с выхлопными газами ДВС и дизелей, отвода газов в металлургической и нефтехимической промышленности).

Существуют следующие виды электрохимической коррозии:

- коррозия в электролитах – кислотная, щелочная, солевая, морская;
- структурная коррозия – разрушение связано с повышенной коррозионной активностью одного из компонентов сплава из-за его структурной неоднородности;

- почвенная – разрушение в грунте (подземные трубопроводы);

- электрокоррозия – разрушение металлов под действием блуждающих токов;

- контактная коррозия – интенсивное разрушение металлов, имеющих разные электродные потенциалы (медь – алюминий);

- щелевая коррозия – усиленное разрушение в зазорах, резьбовых соединениях, между фланцами;

- коррозия под напряжением – агрессивная среда в сочетании с внешними нагрузками;

- эрозионная коррозия – разрушение металла вследствие одновременно-го воздействия среды и механического износа;
- кавитационная коррозия – разрушение металла при одновременном воздействии удара и агрессивной среды;
- фриттинг-коррозия – разрушение металла механическим истирающим воздействием при наличии коррозионной среды.

Электрохимическая коррозия развивается в результате работы множества короткозамкнутых гальванических элементов, образующихся вследствие неоднородности металлического материала или внешней среды. Неоднородность поверхности материалов связана с концентрационной неоднородностью сталей и сплавов (ликвацией), границами зерен, присутствием различных включений, анизотропностью свойств отдельных кристаллитов, несплошностью и различным составом поверхностных пленок, неоднородностью деформаций и напряжений в металлах.

В зависимости от характера разрушения коррозию различают равномерную, протекающую примерно с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, помещенного в коррозионную среду, и локальную, охватывающую только некоторые участки поверхности (точечная, щелевая, межкристаллитная, избирательная коррозии – в зависимости от характера разрушаемых участков).

*Коррозионностойкими* (нержавеющими) называют металлы и сплавы, в которых процесс коррозии развивается с малой скоростью. Коррозионностойкие стали применяют для изготовления деталей машин, оборудования и конструктивных элементов, работающих в разных агрессивных средах (влажная атмосфера, морская вода, кислоты и растворы солей, щелочей, расплавы металлов и др.).

В зависимости от химического состава стали и сплавы разделяют на классы по основному составляющему элементу: хромистые, хромоникелевые, хромомарганцевые и другие, а также сплавы на основе никеля. В зависимости от структуры они могут быть ферритными, мартенситными, аустенитными.

Основной легирующий элемент в коррозионных сталях – хром, содержащийся в количестве 12–30 %.

## **1.9 Применение металлов в строительстве**

Применение металлических изделий в строительстве сейчас развито на очень высоком уровне. Без этих изделий тяжело создавать прочные и надежные конструкции. Например, металлы очень активно используются для создания каркасов гражданских, промышленных и прочих зданий, во время обустройства конструкций ограждающего типа, мостов, кровельных покрытий и многого другого. Активней всего в данной сфере используется сталь, потому что обычно обладает неплохой защитой от коррозионных процессов. Кроме этого, широкое применение получили чугуны, алюминий, медь и многие ее сплавы, бронза, латунь, свинец, титан, цинк и т. д.

В строительстве чаще используется сталь – сплав железа и углерода, а также, например, цинк – который используется для обеспечения защиты стальных изделий от коррозии. Процесс оцинковки позволяет гарантировать надежную защиту. Это покрытие может наноситься на листы, трубы из стали и прочие изделия. Немного меньше половины от всего цинка, который производится на данный момент, применяется для оцинкования. Изделия могут обрабатываться горячим методом и чаще всего используются в строительной сфере. А покрытия, которые наносятся при помощи электролитического способа, применяются в создании автомобилей, бытовой техники.

Листовая сталь, покрытая специальным защитным слоем, отличается коррозионной стойкостью и хорошей способностью принимать разные формы. Поэтому она эффективно используется для создания сливов, покрытий, а также многообразных кровельных компонентов. Цинкование очень активно развивается на современных заводах, и становится более эффективным и технологичным. Регулярно возрастает потребность в оцинкованных профилях с толстыми стенками, готовых конструкциях. Последние нередко применяются в процессе создания ограждений, мостов, перекрытий монолитного типа.

В строительных работах часто используют такие детали, как угол, арматура, швеллер и балка, которые применяются в металлоконструкциях, несущих частях, для связки, усиления и декоративной отделки. Арматура используется для армирования железобетонных конструкций и при изготовлении железобетонных конструкций для повышения прочностных свойств бетона. Стальная балка используется в строительстве для перекрытий и опор, мостовых сооружений, колонных металлоконструкций.

Широкое применение нашли металлы при выполнении подвесных потолков в зданиях промышленного и общественного назначения. Для несущего каркаса используют гнутые реечные или прессованные профили из алюминиевых сплавов или стали, защищенной антикоррозионным покрытием. Лицевые элементы, которые обеспечивают потолку декоративность и акустические свойства, представляют собой листовую сталь или листы из алюминиевых сплавов, которые могут быть плоскими, объемными, гладкими и гофрированными, с перфорацией и без нее.

Для наружной отделки фасадов зданий все чаще применяют двух- и трехслойные панели и блоки, лицевая отделка которых выполнена из стального листа, защищенного антикоррозионной краской, оцинкованной стали с пластиковым покрытием или листов профилированного алюминия. Применение этих крупногабаритных материалов не только улучшает внешний вид зданий, повышает их долговечность, но и обеспечивает надежную теплоизоляцию, т. к. внутренний слой представляет собой пористый полимерный материал.

Для выполнения кровли в жилых зданиях применяют тонколистовую кровельную, оцинкованную сталь и металлочерепицу, промышленных – профи-

лированный стальной оцинкованный настил. Металлочерепица представляет собой гофрированные стальные листы, реже – алюминиевые толщиной около 0,5 мм с защитным и декоративным полимерными покрытиями (полиэстер, пластизол и др.). Алюминиевую фольгу используют при изготовлении таких рулонных кровельных материалов, как фольгоизол, фольгобитеп, фольгурубероид, которые обладают повышенной прочностью и огнестойкостью. Для устройства монтируемой гидроизоляции подземных конструкций используют листовую низколегированную нержавеющую сталь. Рулонную алюминиевую фольгу в сочетании с плитным или рулонным высокопористым материалом применяют для теплоизоляции строительных конструкций, трубопроводов технологического оборудования. Алюминиевую пудру используют в качестве пигмента для получения серебряной краски и как газообразующую добавку при производстве ячеистого бетона.

С целью повышения износостойкости полов в производственных помещениях, где их поверхность подвергается механическим воздействиям транспорта, верхнее покрытие выполняют из металлоцементного состава, содержащего цемент, воду и дробленую стальную обезжиренную стружку. В помещениях, где полы выдерживают большие ударные нагрузки, для покрытия используют гладкие и рифленые чугунные дырчатые и стальные штампованные плиты. Чугунные плиты с опорными выступами предназначены также для горячих цехов (кузнечных, сталеплавильных, литейных, прокатных), где их применяют в зонах нагрева пола до 1000–1400 °С.

Нержавеющая сталь активно используется в строительстве для облицовки фасадов зданий, отделки интерьера. Металл гармонично сочетается со многими другими материалами, например, камнем или древесиной.

Практикой строительства доказана эффективность использования для ограждающих конструкций (наружные стеновые панели, плиты покрытия) двух- и трехслойных панелей типа «сэндвич». В них внутренний и наружный слои выполнены из листов оцинкованной стали или алюминиевых сплавов, между которыми расположен плитный утеплитель.

Важное место применения металлов в строительстве занимают металлоконструкции, которые имеют следующий ряд преимуществ:

- простота процесса изготовления и возможность быстро выпускать целые партии необходимых для производства металлоконструкций;
- прочность готовых изделий, их надежность и долговечность; подобные конструкции превосходят по основным качествам продукцию из других материалов, таких как дерево или цемент;
- возможность быстрого монтажа при условии наличия необходимого опыта у рабочих;
- устойчивость к повышенной влажности и воздействию неблагоприятных условий среды;

- возможность выпускать неограниченное количество максимально похожих между собой изделий;
- снижение затрат на строительство объекта, что является важным фактором рентабельности строительства;
- экологичность материала и возможность вторичного использования отработанных или дефектных конструкций;
- негорючесть и устойчивость к резкой смене температур.

Недостатком является меньший срок службы по сравнению с такими материалами, как железобетон, что обусловлено возможностью коррозии металла. Однако, с развитием новых технологий этот недостаток можно полностью или частично устранить.

В заключении следует отметить, что металл в современном строительстве и архитектуре очень востребован. Следовательно, в будущем его ждут новые переосмысление и трансформация.

### **1.10 Свойства металлов и их соединений**

Чтобы ознакомиться с химическими свойствами металлов и их соединений необходимо провести сравнительный анализ химических свойств и реакционной способности металлов на основании следующих опытов.

#### **Опыт 1. Взаимодействие металлов с кислородом.**

1 Щелочные металлы (демонстрационный). В железную ложечку поочередно положите кусочки металлического натрия и калия, внесите в пламя спиртовки и нагревайте до воспламенения. Отметьте цвет пламени.

2 Магний. Бросьте немного порошка магния в пламя горелки. Наблюдать вспышку.

#### **Опыт 2. Окрашивание пламени соединениями металлов.**

Очистите хромовую проволоку, опуская ее в соляную кислоту и прокаливая в пламени спиртовки. Затем опустите проволоку в раствор хлорида кальция и снова внесите в пламя. Наблюдайте окрашивание пламени. Проведите аналогичный опыт с хлоридами натрия, калия, стронция и бария.

#### **Опыт 3. Взаимодействие металлов с водой.**

1 Натрий (демонстрационный). В фарфоровую чашку с водой поместите кусочек натрия. Определите реакцию среды получившегося раствора с помощью лакмуса или фенолфталеина.

2 Магний и алюминий. В две пробирки с водой внесите немного порошка магния и алюминия. Нагревайте обе пробирки. Отметьте интенсивность протекания реакции в каждой из пробирок.

3 Алюминий (демонстрационный). Пластинку очистите наждачной бумагой. На свежую поверхность металла нанесите каплю раствора  $Hg(NO_3)_2$ . Когда поверхность станет серой, смоченное место слегка разотрите ватой и оставьте на воздухе. Наблюдайте образование хлопьев гидроксида алюминия.

#### **Опыт 4. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами.**

1 В две пробирки налейте по 20 мл растворы HCl и HNO<sub>3</sub>. В каждую из них поместите по грануле алюминия. Какие газы выделяются в процессе реакций?

2 Налейте в пробирку 3–5 мл 20%-го раствора NaOH и насыпьте немного порошка алюминия. Определите выделяющийся газ.

#### **Опыт 5. Получение и свойства гидроксидов металлов IIА группы и алюминия.**

1 К растворам сульфата магния и хлоридов кальция, стронция и бария прилейте раствор гидроксида натрия. Отметьте образование осадков и их цвет. Растворите каждый из осадков в HCl. Сравните растворимость гидроксидов экспериментально и по значениям произведения растворимости.

2 К раствору сульфата алюминия прилейте раствор сульфида аммония. Полученный осадок промойте на фильтре водой и разделите на две части. К одной из них прилейте HCl, к другой – гидроксид натрия. Сделайте вывод о природе осадка.

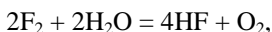
## **2 ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ**

### **2.1 Общая характеристика неметаллов**

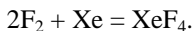
Неметаллические свойства элементов определяются способностью атомов «принимать» электроны, т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов окислительные свойства. К неметаллам относятся элементы с большой энергией ионизации, большим сродством к электрону и минимально возможным радиусом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

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

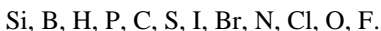
Неметаллы в основном располагаются в правой верхней части периодической системы. По мере заполнения внешней электронной оболочки число электронов на внешнем слое у неметаллов растет, а радиус уменьшается, поэтому они в большей степени стремятся присоединять электроны. В связи с этим неметаллы характеризуются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



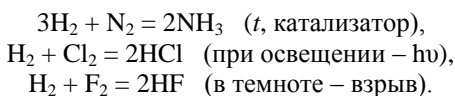




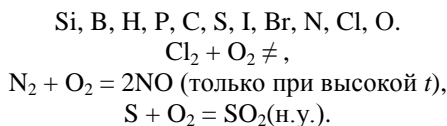
Окислительные свойства неметаллов зависят от численного значения электроотрицательности атома и увеличиваются в следующем порядке:



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



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



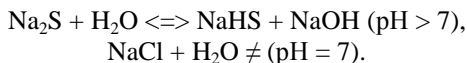
Благородные газы в виде простых веществ одноатомны (He, Ne, Ar и т. д.). Галогены, азот, кислород, водород как простые вещества существуют в виде двухатомных молекул ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ). Остальные неметаллы могут существовать при нормальных условиях как в кристаллическом, так и аморфном состоянии. Неметаллы в отличие от металлов плохо проводят теплоту и электрический ток.

C, B, Si – имеют сходное строение и обладают некоторыми общими свойствами. Эти элементы в виде простых веществ существуют в нескольких аллотропных модификациях – в кристаллическом и аморфном состояниях. Кристаллические видоизменения C (алмаз), Si и B обладают большой твердостью, высокими температурами плавления и полупроводниковыми свойствами. Все эти элементы образуют соединения с металлами – карбиды ( $CaC_2$ ,  $Al_4C_3$ ,  $Fe_3C$ ), силициды ( $Mg_2Si$ ) и бориды ( $TaB$ ,  $TaB_2$ ). Некоторые из них обладают большой твердостью ( $Fe_3C$ ,  $TaB$ ). Кристаллический бор (как и кремний) имеет очень высокую температуру плавления ( $2075^\circ C$ ) и обладает также большой твердостью. Электропроводность бора с повышением температуры значительно увеличивается, что дает возможность широко использовать его в полупроводниковой технике.

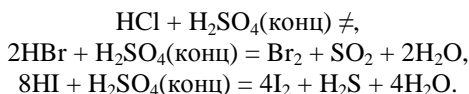
C неметаллами водород образует летучие соединения молекулярного типа:  $H_4R$ ,  $H_3R$ ,  $H_2R$ ,  $HR$  (кроме  $BH_3$  или  $B_2H_6$ ). В обычных условиях это газы

или летучие жидкости. Водные растворы водородных соединений неметаллов могут проявлять как основные ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ), так и кислотные ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) свойства.

Сероводородная кислота относится к слабым кислотам, хлороводородная – к сильным. Соли сероводородной кислоты подвергаются гидролизу, соли соляной кислоты гидролизу не подвергаются:

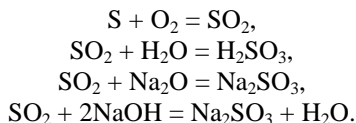


С увеличением заряда ядра кислотные и восстановительные свойства водородных соединений неметаллов увеличиваются:

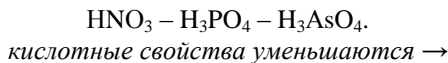
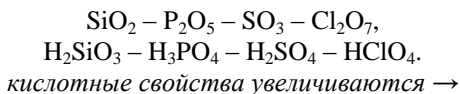


Кислородные соединения неметаллов проявляют кислотные свойства. Неметаллы при взаимодействии с кислородом (прямом или косвенном) образуют кислотные оксиды и гидроксиды, проявляющие кислотные свойства:

$\text{HeMe} (\text{Э}) \rightarrow$  кислотный оксид ( $\text{Э}_x\text{O}_y$ )  $\rightarrow$  гидроксид  $\rightarrow$  кислота ( $\text{H}_x\text{ЭO}_y$ )



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



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

В периодической таблице металлические элементы отделены от неметаллических элементов диагональной линией, проходящей от бора к астату. Вдоль этой границы располагаются элементы, проявляющие свойства металлов и неметаллов. К ним относятся бор, кремний, германий мышьяк,

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

## 2.2 Применение неметаллов в строительстве

Неметаллические конструкционные (и иные) материалы – это большая группа материалов, изготовленных из органического и неорганического (минерального) сырья. К органическому сырью относятся древесина и продукты из нее, каучук и др., к неорганическому сырью – газ, нефть, воздух, вода, алмаз, глина, кварц, мрамор и различные горные породы.

Из каждого вида сырья производится большая группа неметаллических конструкционных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, строительстве, быту, на транспорте и др.: пластмассы, слоистые пластики, стекло, красители, клеи, лаки, бумага, картон, строительные конструкции из древесины, заготовки для мебели, фанера и др.

По способу производства (переработки) неметаллические конструкционные материалы подразделяются на следующие группы материалов, полученных путем:

- химической технологии (поликонденсация, полимеризация, вулканизация, синтез и другие виды химической обработки);
- термической и термомеханической обработки (литье, спекание, штамповка, прессование и др.);
- механической обработки (пиление, строгание, лущение, фрезерование, сверление, штамповка и др.);
- комбинированной технологии, заключающейся в использовании двух и более перечисленных технологий (химической и термической, химической и механической).

Неметаллические материалы обладают большой гаммой физических, химических, механических, технологических и эксплуатационных свойств. Из-за широкого диапазона свойств неметаллические материалы находят все большее применение (в технике, строительстве и т. д.), в одних случаях как незаменимый конструкционный материал, в других – как режущий абразивный инструмент, в-третьих – как химические (кислоты, реактивы и т. д.) и технологические жидкости, лаки, клеи, смазки, минеральное топливо и др.

Например, оксид кремния широко применяется в строительстве для производства цемента, керамики, стекла. Путем термической и термомеханической технологий получают следующие материалы на основе минералов: графит, алмаз искусственный, абразивы, асбест, графитоуглеродные мате-

риалы, керамика и ситаллы, огнеупоры, каменное литье, стекло, волокна и искусственные ткани широко применяемые в строительстве.

Одним из наиболее широко используемых материалов в строительстве является бетон – искусственный строительный материал, получаемый в результате формования и затвердевания рационально подобранной и уплотненной смеси, состоящей из вяжущего вещества (например, цемента), крупных и мелких заполнителей и воды. Он многофункционален и является универсальным средством фиксации. Применяется почти во всех видах строительных работ. Основные преимущества бетона – это приемлемая цена сырья и долговечность. Стоит отметить, что бетон достаточно влагоустойчивый и является огнеупорным благодаря своей невысокой теплопроводности. Наиболее часто бетон используется для заливки фундаментов, постройки монолитно-каркасных зданий и бетонно-каркасных изделий. Незаменим в дорожном строительстве. Также его применяют в ремонтных работах для внутренней и внешней облицовки зданий, герметизации. Без применения бетона не обходится строительство мостов, дамб, плотин и бассейнов. Производство бетонных плит и качественного строительного материала невозможно без бетона. Бетон используют для создания имитации натурального камня в декоративных целях. Такой материал необходим для строительства стен, колон, фасадных конструкций, которым он придает прочность. Используется для стяжки и заливки пола, армирования бетонных конструкций металлическими каркасами.

Бром и йод используют для синтеза полимерных материалов, которые в настоящее время занимают лидирующее положение среди строительных материалов, вследствие высоких эксплуатационных характеристик и свойств.

Хлор применяют при производстве соляной кислоты, винилхлорида, каучука, полимерных материалов и многих органических веществ.

Оксид кремния широко используется в строительстве, для производства цемента, керамики, стекла.

Графит – для изготовления огнеупорных тиглей, синтетических алмазов, труб, теплообменников и т. д.

Сера используется для изготовления резины из каучука, в производстве спичек и черного пороха.

Сажа служит пигментом в производстве лаков и красок, а также пигментом и наполнителем в производстве пластмасс и резин.

Таким образом, неметаллы находят применение в разных отраслях строительной отрасли промышленности.

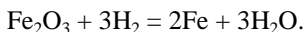
### **2.3 Водород и его соединения**

Водород H занимает особое положение в периодической системе. Его помещают и в 1-ю, и в 7-ю группы периодической системы, но в настоящее время чаще располагают в начале подгруппы галогенов. В пользу помеще-

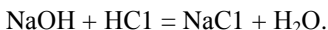
ния водорода в начало подгруппы щелочных металлов говорят следующие аргументы.

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

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

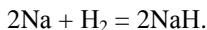


3 Водород и щелочные металлы легко замещают друг друга в химических реакциях:



Сходство водорода с галогенами заключается в следующем.

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



2 Как и легкие галогены, водород – газ при обычных условиях, а его молекула состоит из двух атомов –  $\text{H}_2$ .

3 Температуры плавления и кипения водорода соответствуют ряду галогенов:

Элемент	T плавления (°C)	T кипения (°C)
Водород	-259,1	-252,8
Фтор	-220,0	-188,0
Хлор	-101,0	34,0
Бром	-7,0	58,0
Йод	113,5	184,8
Астат	244,0	309,0

4 Водород в соединениях легко замещается галогенами:

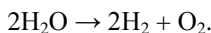


5 Потенциал ионизации (первый) водорода соизмерим с потенциалом ионизации галогенов:

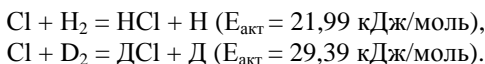
$$I(\text{H}) = 13,6; \quad I(\text{F}) = 17,4; \quad I(\text{Cl}) = 13,0; \quad I(\text{Li}) = 5,4; \quad I(\text{Na}) = 5,2.$$

Водород – один из наиболее распространенных элементов на Земле. Его общее содержание в земной коре составляет ~ 1 %. В пересчете на атомарные количества оказывается, что из каждых 100 атомов земной коры на долю водорода приходится 17.

Водород – самый легкий газ из всех газов, бесцветен и не имеет запаха и вкуса. Не ядовит, но при высоких концентрациях вызывает удушье и наркотическое действие. Из-за слабого межмолекулярного взаимодействия у водорода очень низкие температуры кипения и плавления, практически не растворяется в воде. Под действием радиационных реакций происходит образование водорода в атмосфере:



Но в атмосфере  $\text{H}_2$  находится только в виде следов, ввиду легкой диффузии его в космическое пространство. Электронная формула водорода  $1s^1$ , характерные степени окисления +1 и реже –1. Известны семь изотопов водорода, наиболее распространены три из них – протий  $^1\text{H}$  ( $\text{H} - 99,984 \%$ ), дейтерий  $^2\text{H}$  ( $\text{D} - 0,0139 \%$ ), тритий  $^3\text{H}$  ( $\text{T} - 0,0012 \%$ ). Изотопы водорода – это разновидности атомов (и ядер) химического элемента водорода, имеющие разное количество нейтронов в ядре. Небольшие изменения энергии связи сильно сказываются на скоростях реакций. Энергия активации ( $E_{\text{акт}}$ ) тем выше, чем сильнее связь в молекуле:



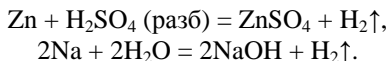
Дейтерий называют тяжелым изотопом водорода, который имеет ядро, состоящее из протона и нейтрона. Атомная масса дейтерия вдвое больше водорода – 2,0141. Тяжелый водород проявляет те же химические свойства, что и протий, образуя все характерные для этого элемента типы соединений. Однако у него есть и некоторые особенности, связанные с большой атомной массой. Для дейтерия характерны более низкие (в 5–10 раз) скорости протекания реакций. Ядра тяжелого водорода принимают участие в промежуточных стадиях термоядерного цикла. Солнце светит благодаря этому процессу, на одном из этапов которого образующийся изотоп водорода дейтерий, взаимодействуя с протоном, образует гелий-3. Вода, в состав которой входит, кроме протия, один атом дейтерия, называется полутяжелой и имеет формулу  $\text{HDO}$ . В молекуле тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$  дейтерий полностью заменяет легкий водород. Свойства тяжелой воды отличаются от свойств  $\text{H}_2\text{O}$ : температура замерзания тяжелой воды  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипения  $101,42 \text{ }^\circ\text{C}$ , плотность  $1,105 \text{ г/см}^3$  (при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Получают тяжелую воду в результате электролиза легкой воды с последующим вымораживанием.  $\text{D}_2\text{O}$  – не пригодна для жизненных процессов, т. к. более прочные

связи О – D изменяют скорости биологических процессов и приводят к смещению их равновесия. Дейтерий играет важную роль в атомной технике: тяжелую воду используют как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

Тритий – радиоактивный изотоп водорода, выделяется при действии космического излучения на азот. Тритий используется для получения энергии в процессе ядерного синтеза. В результате радиоактивного распада ядро трития испускает  $\beta$ -частицу и превращается в ядро атома гелия. В результате замены в соединениях легкого водорода на тритий получают «меченые препараты», которые широко используют в химических исследованиях и в медицинской практике.

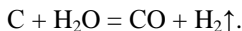
### ***Получение водорода***

В лаборатории водород получают действием разбавленных серной или соляной кислот на цинк или взаимодействием активных металлов с водой:

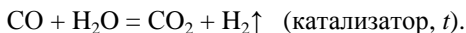


Промышленные способы получения основаны на более дешевом сырье:

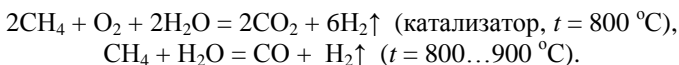
а) водород получают при взаимодействии водяного пара с раскаленным углем:



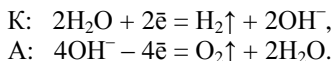
Полученная смесь называется водяным газом. В присутствии катализатора ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  из оксида углерода можно получить диоксид углерода:



б) из природного газа:



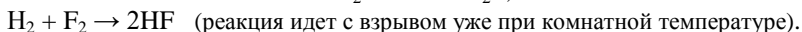
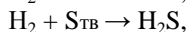
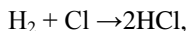
Водород высокой степени чистоты получают электролизом растворов гидроксидов щелочных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ):



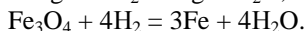
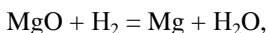
### ***Химические свойства водорода***

Атом водорода имеет самый маленький размер по сравнению с атомами других элементов, поэтому катион водорода (протон)  $\text{H}^+$  обладает сильной проникающей способностью в электронные оболочки атомов других элементов. Атом водорода образует с атомами наиболее электроотрицательных эле-

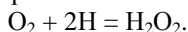
ментов водородные связи. По этой же причине свободный катион водорода  $H^+$  не существует в водном растворе, он соединяется с одной молекулой воды и образует катион оксония  $H_3O^+$ . По химическим свойствам водород является довольно активным веществом. При нагревании взаимодействует со многими неметаллами:  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $S$ ,  $O_2$  и др.:



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

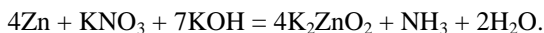


Атомарный водород (или водород в момент выделения «Н») более активный восстановитель, чем молекулярный водород  $H_2$ , т. к. не требуется дополнительной энергии для разрыва связи  $H - H$  (435 кДж/моль). Например, водород не взаимодействует с кислородом при комнатной температуре, а с атомарным водородом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

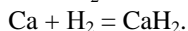
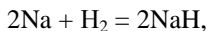


Атомарный водород соединяется с азотом, фосфором, серой. При комнатной температуре восстанавливает многие оксиды металлов.

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



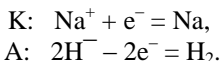
Во всех соединениях, содержащихся в живых организмах, водород имеет степень окисления +1. Со способностью отдавать электрон атом водорода может и присоединять электрон, образуя отрицательный ион водорода – гидрид-ион  $H^-$ . При взаимодействии с активными металлами водород выступает в роли окислителя:



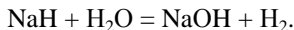
Связь в таких гидридах преимущественно ионная (ионные гидриды). Водород в гидридах имеет степень окисления –1, поэтому гидриды металлов сильные восстановители ( $E^\circ (H_2/2H^-) = -2,24 \text{ В}$ ). Гидриды щелочных



металлов по внешнему виду и физическим свойствам напоминают галогениды соответствующих металлов и называются солеобразными. При электролизе гидридов водород выделяется на аноде:



Гидриды разлагаются водой с образованием водорода:



### ***Применение водорода***

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

## **3 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ VII-A ГРУППЫ. ГАЛОГЕНЫ**

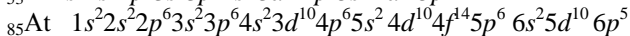
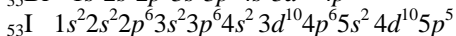
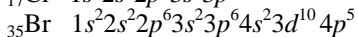
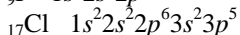
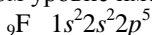
### **3.1 Общая характеристика галогенов**

В конце каждого периода находятся элементы с наиболее ярко выраженными неметаллическими свойствами. Элементы VII-A группы имеют общее название «галогены» или солеобразователи. При довольно большом различии их физических свойств, они обладают большим химическим сходством. При стандартных условиях фтор и хлор – ядовитые газы, бром – токсичная летучая жидкость, йод – кристаллическое вещество фиолетового цвета (таблица 3.1). Астат – один из самых редких на Земле элементов. Между молекулами галогенов действуют силы Ван-дер-Ваальса, которые усиливаются с увеличением заряда ядра атомов, и летучесть галогенов уменьшается. Поэтому бром и йод находятся в конденсированном состоянии.

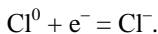
*Таблица 3.1 – Физические свойства галогенов*

Галоген	Агрегатное состояние	Цвет
F <sub>2</sub>	Газ	Светло-зеленый
Cl <sub>2</sub>	Газ	Желто-зеленый
Br <sub>2</sub>	Жидкость	Красно-коричневый
I <sub>2</sub>	Кристаллы	Темно-фиолетовый с металлическим блеском

Все галогены обладают резким запахом, очень токсичны. Отличаются сильным раздражающим действием на слизистые оболочки, в больших количествах вызывают удушье. Фтор вызывает воспаление слизистых оболочек и сильные ожоги кожи. Ожоги жидкими галогенами долго не заживают. Галогены (в молекулах которых неполярная ковалентная связь) лучше растворяются в тех растворителях, молекулы которых неполярные или малополярные (бензол, спирт и т. д.). Все атомы галогенов на внешнем энергетическом уровне имеют семь электронов:



Поскольку внешняя электронная оболочка одинакова у всех галогенов  $ns^2 np^5$ , свойства у них аналогичны. Наличие одного неспаренного электрона обуславливает высокое сродство галогенов к электрону. Они энергично присоединяют еще один электрон до устойчивой восьмиелектронной оболочки атома ближайшего инертного газа, образуя при этом отрицательный ион ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ):



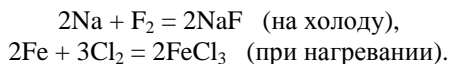
Процесс присоединения электрона происходит легко при взаимодействии галогенов с металлами с образованием солей. В этом случае галогены являются одновалентными анионами и имеют степень окисления  $-1$ . Это основное состояние галогенов. В отличие от фтора атомы остальных галогенов на внешнем (валентном) энергетическом уровне имеют пять свободных  $d$ -орбиталей, поэтому могут проявлять более высокую валентность. Это может происходить за счет постепенного распаривания сначала двух пар  $p$ -электронов, а затем распаривания пары  $s$ -электронов. Переход электронов в пределах одного и того же энергетического уровня требует гораздо меньше энергии, чем переход электронов с одного энергетического уровня на другой. Поэтому фтор бывает только одновалентным. Энергия, затрачиваемая на возбуждение атомов, компенсируется энергией, которая выделяется при образовании дополнительных химических связей. Галогены могут проявлять степени окисления от  $-1$  до  $+7$ . Наиболее устойчивые степени окисления:  $-1$ ,  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$ ,  $+7$ . Фтор имеет только одну степень окисления ( $-1$ ), т. к. является самым электроотрицательным элементом.

### 3.2 Химические свойства галогенов

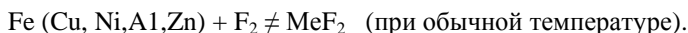
За счет одиночных  $p$ -электронов галогены образуют между собой ковалентную неполярную связь по обменному механизму и существуют в виде

двухатомных молекул  $\Gamma_2$ . Молекулы  $\Gamma_2$  распадаются на атомы только при высоких температурах. У хлора, в отличие от фтора, на валентном энергетическом уровне есть свободные  $d$ -орбитали, поэтому в молекуле  $\text{Cl}_2$  возникают дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания свободных  $d$ -орбиталей одного атома с заполненными  $p$ -орбиталями другого атома (т. е. происходит частичное образование дополнительной  $\pi$ -связи), что приводит к усилению связи в молекуле. Кратность связи в молекуле  $\text{Cl}_2$  равна 1,2. Галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями. Окислительные свойства их возрастают от йода к фтору. Они активно взаимодействуют почти со всеми элементами периодической системы.

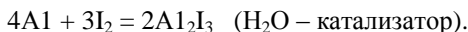
Галогены энергично, с выделением теплоты, соединяются с металлами, образуя соли:



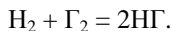
В виде порошка железо горит в хлоре без предварительного нагревания. Фтор и хлор соединяются с большинством металлов при нормальных условиях. В отсутствие воды на поверхности металлов может образоваться плотная солевая пленка, предохраняющая металл от разрушения, поэтому сжиженный сухой хлор перевозят в стальных баллонах. С помощью сухого хлора извлекают олово из отходов белой жести, используемой главным образом для изготовления консервных банок. Сухой хлор не реагирует с железом, но взаимодействует с оловом, образуя жидкий  $\text{SnCl}_4$ . По этой же причине фтор также не взаимодействует с некоторыми металлами:



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

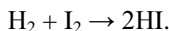


Галогены вступают в реакцию с водородом, образуя соединения  $\text{H}\Gamma$ :

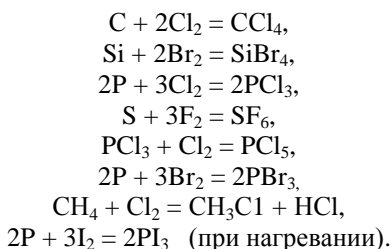


В ряду  $\text{F}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2$  химическая активность и окислительная способность галогенов уменьшается в связи с увеличением радиуса и уменьшением потенциала ионизации. Это можно проследить на примере реакции взаимодействия галогенов с водородом. Фтор взаимодействует с водородом со взрывом, выделяя большое количество энергии. Хлор при обычных условиях очень медленно взаимодействует с водородом, но на прямом солнечном свете или при нагревании реакция идет также со взрывом. Реакция водорода и хлора протека-

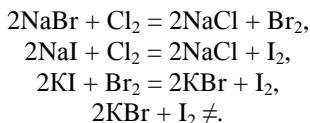
ет по цепному механизму, поэтому для нее необходимо инициирование (нагревание или освещение). Взаимодействие брома и йода с водородом происходит лишь при нагревании. Йод с водородом реагирует не полностью, т. к. йодоводород, образующийся при этом, легко разлагается и равновесие смещено в сторону исходных продуктов:



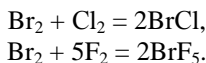
Этой закономерности соответствует и изменение энергии Гиббса в ряду  $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$  ( $\Delta G_0$  равно:  $-272,99 \rightarrow -94,5 \rightarrow -53,5 \rightarrow 1,75$  кДж/моль). При нормальных условиях или при нагревании галогены взаимодействуют со многими неметаллами:



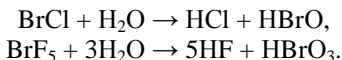
Азот и кислород непосредственно с галогенами не взаимодействуют. Химическая активность галогенов от фтора к йоду уменьшается. Поэтому более активный галоген (имеющий наиболее высокое значение электроотрицательности) вытесняет менее активный галоген из его соединений с металлами. Так, фтор вытесняет все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



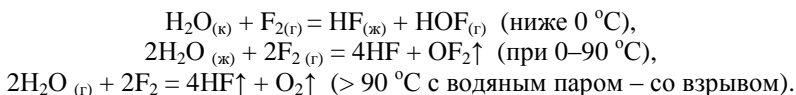
Галогены могут взаимодействовать между собой, образуя полярные ковалентные связи между атомами двух разных галогенов. Межгалогенные соединения делят на фториды, хлориды и бромиды ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{IBr}$  и т. д.). Получают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



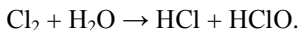
Межгалогенные соединения подвергаются гидролизу, в результате которого образуются устойчивые в водных растворах соединения:



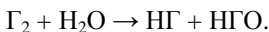
Межгалогенные соединения являются сильными окислителями по отношению к разным неорганическим и органическим веществам. Они являются высокотоксичными веществами. Растворимость галогенов в воде и других растворителях различна. Фтор энергично разлагает воду, продукты реакции зависят от температуры:



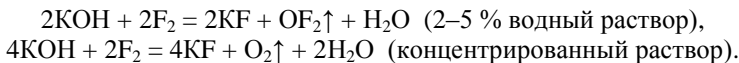
Фтор активно взаимодействует со спиртом, ацетоном, бензолом. Поэтому эти вещества не могут быть использованы в качестве растворителей фтора. В одном объеме воды при 20 °С растворяется 2,3 объема хлора. Раствор хлора в воде называют хлорной водой:



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



Бром и йод лучше растворяются в органических растворителях. Это свойство брома и йода используют в качественном анализе. Продукты взаимодействия фтора со щелочами зависят от концентрации щелочи:



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

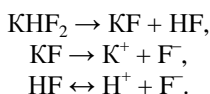


При пропускании хлора через горячий раствор щелочи происходят следующие процессы (аналогичным образом ведут себя бром и йод):

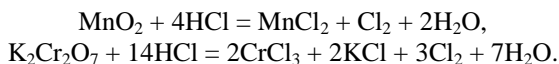


### 3.3 Галогены в природе и их получение

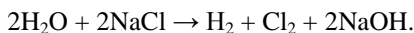
Из-за высокой реакционной способности галогены (кроме  $I_2$ ) в свободном виде в природе не встречаются. Обычно они находятся в восстановленном состоянии – в виде солей. Наиболее распространенным в природе галогеном является хлор. Фтор встречается в виде минералов флюорита  $CaF_2$ , криолита  $Na_3AlF_6$  и апатита  $Ca_5(PO_4)_3$ . В больших количествах хлор встречается в виде каменной соли  $NaCl$  (минерал галит), залежи которой образовались в результате высыхания морей и озер. Другими важнейшими минералами, в состав которых входит хлор, являются сильвин  $KCl$ , карналлит  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $6H_2O$ . Хлор и бром в виде солей натрия или калия концентрируются в водах океанов, морей и соляных озер. Содержание хлора в океанской воде составляет 1,93 %, а в земной коре – 0,2 %. Бром встречается в природе в виде солей вместе с хлоридами. Йод в свободном виде может встречаться в буровых нефтеносных водах и некоторых морских водорослях, например, в ламинарии (морская капуста), из золы которых получают йод. Галогены получают окислением галогенид-ионов ( $G^-$ ), в виде которых они преимущественно находятся в природных соединениях. Фтор характеризуется самым высоким окислительно-восстановительным потенциалом ( $\varphi^\circ = 2,87$  В), поэтому окислителем по отношению к иону  $F^-$  может быть только электрический ток. Фтор в отличие от других галогенов получают только электролизом фтористых соединений и чаще всего расплава гидрофторида калия  $KHF_2$  или фторида калия в безводной плавиковой кислоте:



Электродный потенциал системы  $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$  равен  $\varphi^\circ = 1,36$  В. Поэтому ионы хлора окисляются в кислой среде только сильными окислителями – диоксидами марганца и свинца, перманганат-ионами  $MnO_4^-$ , дихромат-ионами  $Cr_2O_7^{2-}$  и некоторыми другими окислителями. В лаборатории  $Cl_2$  получают взаимодействием концентрированной соляной кислоты с сильными окислителями ( $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  и др.):

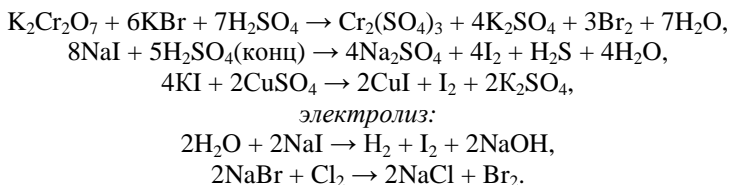


В промышленности хлор получают электролизом концентрированных водных растворов хлорида натрия:



Поскольку электродный потенциал брома  $\varphi^\circ = 1,036$  В, а йода – 0,536 В, то число окислителей, способных окислить ионы  $Br^-$  и  $I^-$ , значительно рас-

ширяется ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц),  $\text{Cl}_2$ ), особенно для йода ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Br}_2$ ). Таким образом,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  могут быть получены: а) при взаимодействии НГ и соответствующих солей с окислителями; б) путем электролиза водных растворов бромидов и иодидов; в) вытеснением этих галогенов хлором:



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

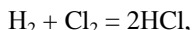
#### ***Соединения галогенов с водородом***

Все галогеноводороды – бесцветные газы, кроме  $\text{HF}$ . Фторид водорода при нормальных условиях представляет собою легко кипящую жидкость с резким запахом, сильно дымящую на воздухе. В жидком состоянии галогеноводороды являются неэлектролитами, химически инертными веществами по отношению к металлам, их оксидам, гидроксидам и карбонатам. Галогеноводороды обладают резким запахом, дымят на воздухе, раздражающе действуют на стенки дыхательных путей, разрушают зубную эмаль. Молекулы галогеноводородов полярны, поэтому они хорошо растворяются в воде, образуя кислоты с общей формулой НГ.

Фтороводород –  $(\text{HF})_n$  – получают взаимодействием плавикового шпата  $\text{CaF}_2$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) при температуре 120–300 °С:



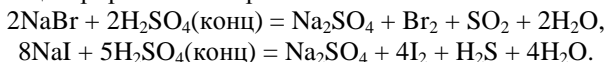
Хлороводород  $\text{HCl}$  в промышленности получают из простых веществ:



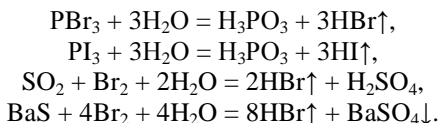
а также нагреванием хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



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

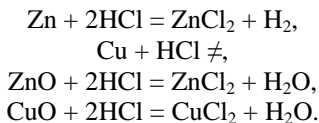


HBr, HI получают гидролизом трехбромистого или трииодистого фосфора или с помощью окислительно-восстановительных реакций:

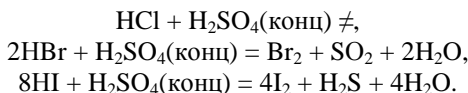


Галогеноводороды выделяют из продуктов реакции нагреванием и затем абсорбируют их водой, получая кислоты нужной концентрации. При растворении в воде галогеноводороды образуют сильные кислоты (кроме HF).

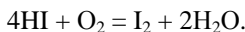
В ряду галогеноводородных кислот  $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$  сила кислот увеличивается. HI – сильнейшая из минеральных кислот. Все эти кислоты энергично взаимодействуют со многими металлами и оксидами:



Соляная кислота играет важную роль в процессе пищеварения, является необходимым компонентом желудочного сока. Желудочный сок ( $\text{pH} = 1 \dots 2$ ) содержит ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ . Массовая доля соляной кислоты в желудочном соке 0,3 %. Галогеноводородные кислоты (кроме HF) могут проявлять восстановительные свойства. Так как средство к электрону в ряду галогенид-ионов уменьшается от Cl к I, то восстановительные свойства в ряду  $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$  увеличиваются:

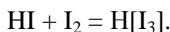


В связи с усилением восстановительных свойств галогеноводородов от HCl к HI падает устойчивость водных растворов галогеноводородных кислот к воздействию кислорода воздуха. При хранении на воздухе концентрированных растворов иодоводорода происходит его окисление:



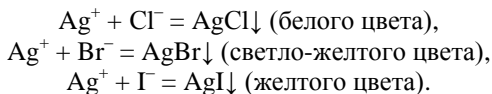


При этом раствор иодоводородной кислоты постепенно буреет:



Более медленно протекает аналогичный процесс и в водном растворе  $HBr$ .

Соли галогеноводородных кислот – хлориды, бромиды, иодиды – обычно хорошо растворимы в воде. На различной окраске солей основана качественная реакция открытия анионов хлора, брома и йода:



### 3.4 Свойства галогенов и их соединений

Чтобы ознакомиться с основными свойствами галогенов и их соединений необходимо провести следующие опыты.

#### Опыт 1. Получение хлора.

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

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

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

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

В две пробирки поместите по 4–5 капель раствора сульфата железа (II). В первую пробирку добавьте 3–4 капли дистиллированной воды, во вторую – столько же капель хлорной воды. Затем в обе пробирки добавьте по каплям раствор аммиака до появления осадка в пробирках. Отметьте цвет образовавшихся осадков. Объясните, почему получились осадки разного цвета? Составьте уравнения реакций окисления сульфата железа (II) и образования соответствующих гидроксидов. С помощью роданида калия (аммония) докажете присутствие в растворе ионов железа (III).

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

В пробирку внесите 1–2 капли раствора сульфата хрома (III), добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия до растворения образовавшегося в начале осадка гидроксида хрома (III). К полученному раствору прилейте избыток хлорной воды и нагрейте содержимое пробирки. Объясните переход зеленого цвета раствора в желтый цвет. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции.

#### **Опыт 5. Получение брома.**

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

#### **Опыт 6. Получение йода.**

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

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

Поместите в пробирку 1–2 небольших кристалла йода, прилейте 5–6 капель воды и энергично взболтайте. Отметьте окраску раствора, лучше видимую на белом фоне. Слейте полученную йодную воду в другую пробирку и испытайте раствор с помощью крахмала. Нагрейте пробирку с йодкрахмальным раствором, а затем охладите под струей воды. Объясните явления, происходящие при этом. К кристаллам йода, оставшимся в первой пробирке, прибавьте 2–3 капли раствора йодида калия. Как и почему при этом изменяется растворимость йода?

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

В одну пробирку налейте 3–5 капель раствора бромиды натрия, во вторую – 3–5 капель раствора йодида калия и в обе пробирки добавьте по 2–3 капли органического растворителя. К полученным растворам добавьте 3–4 капли хлорной воды. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой и по окраске слоя органического растворителя определите, какой галоген выделяется в свободном виде. Составьте уравнение соответствующих реакций. В третью пробирку внесите 3–4 капли йодной воды и добавьте к ней 10–12 капель хлорной воды. Раствор перемешайте. Составьте уравнение реакции окисления йода хлором в йодноватую кислоту. Сравните окислительно-восстановительные свойства галогенов. Как они изменяются в группе?

### **Опыт 9. Восстановительная активность галогенид-ионов.**

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

### **Опыт 10. Качественные реакции на галогенид-ионы.**

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

### **Опыт 11. Получение гипохлорита натрия.**

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

### **Опыт 12. Окислительные свойства гипохлорита натрия.**

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

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

### **Опыт 13. Свойства хлората калия.**

К 2–3 каплям раствора хлората калия добавьте такой же объем раствора сульфата железа (II) или соли Мора и подкислите раствор несколькими каплями разбавленной серной кислоты. С помощью роданида калия проверьте наличие ионов железа (III) в растворе. Составьте уравнения реакций.

### **Опыт 14. Взаимодействие брома со щелочами.**

К 5–6 каплям бромной воды добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до получения щелочной реакции. Как и почему изменяется окраска раствора? Полученный раствор подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты до образования кислой среды. Что происходит? Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

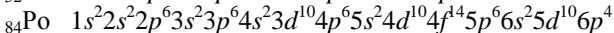
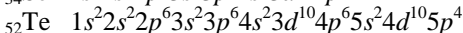
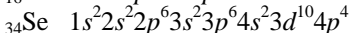
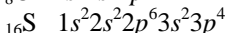
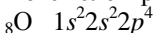
### Опыт 15. Сравнение окислительных свойств гипохлоритов и хлоратов.

В две пробирки внесите по 3–5 капель раствора иодида калия. В первую пробирку добавьте 2–3 капли раствора гипохлорита натрия (полученного в опыте 12), во вторую пробирку – раствора хлората калия (или 1–2 кристалла сухой соли). В каком случае происходит окисление иодида калия в нейтральной среде? Эту реакцию можно использовать для обнаружения иона  $\text{ClO}^-$  при отсутствии других более сильных окислителей. Во вторую пробирку добавьте 2–4 капли серной кислоты. Происходит ли реакция окисления  $\text{KI}$  в кислой среде во второй пробирке? Напишите уравнения всех протекающих реакций, учитывая, что ион  $\text{I}^-$  окисляется в  $\text{I}_0$ , а ионы  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  восстанавливаются до  $\text{Cl}^-$ . Сделайте вывод о сравнительной окислительной способности анионов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ .

## 4 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ VI-A ГРУППЫ

### 4.1 Общая характеристика элементов VI группы главной подгруппы

К главной подгруппе VI группы периодической системы относятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. Неметаллические свойства у элементов VI-A группы выражены менее ярко, чем у галогенов. Валентными у них являются электроны  $ns^2np^4$ .



Так как атомы элементов VI-A группы содержат на внешнем слое шесть электронов, то они стремятся к заполнению электронами внешнего энергетического уровня и для них характерно образование анионов  $\text{E}^{2-}$ . К образованию катионов атомы рассматриваемых элементов (кроме полония) не склонны. Кислород и сера – типичные неметаллы, причем кислород относится к самым электроотрицательным элементам (на втором месте после фтора). Полоний – металл серебристо-белого цвета, напоминающий по физическим свойствам свинец, а по электрохимическим свойствам – благородные металлы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами, являются полупроводниками. По химическим свойствам они стоят ближе к неметаллам.

Кислород, серу, селен и теллур объединяют в группу халькогенов, что в переводе с греческого языка означает порождающие руды. Эти элементы входят в состав многих руд. От кислорода к теллуру содержание элементов на Земле резко падает. Полоний не имеет стабильных изотопов и встречается

ся в урановых и ториевых рудах, как один из продуктов распада радиоактивного урана. Кислород и сера по свойствам резко отличаются друг от друга, т. к. электронные оболочки предыдущего энергетического уровня у них различны. Теллур и полоний имеют одинаковое строение внешнего энергетического уровня (валентного слоя) и предпоследнего энергетического уровня, поэтому они в большей степени схожи по своим свойствам.

Некоторые характеристики элементов VI группы главной подгруппы приведены в таблице 4.1.

Кислород в соединениях проявляет, как правило, валентность равную двум. Но он может быть и четырехвалентен, т. к. на внешнем слое кислород имеет два неспаренных электрона и две неподеленные электронные пары. Но поскольку атом кислорода малого размера, то максимальная валентность кислорода равна трем, т. к. вокруг него может разместиться только три атома водорода.

Таблица 4.1 – Некоторые свойства элементов VI-A группы

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

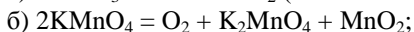
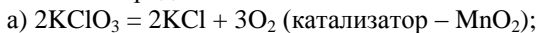
## 4.2 Кислород и его соединения

Кислород O<sub>2</sub> – газ без цвета и запаха. Плохо растворим в воде: при 20 °С в 100 объемах воды растворяется около 3 объемов кислорода. Жидкий кислород имеет светло-голубой цвет, он притягивается магнитом, т. к. его молекулы парамагнитны и имеют два неспаренных электрона. Энергия связи в молекуле O<sub>2</sub> равна 493 кДж/моль, длина связи – 0,1207 нм, порядок связи в молекуле равен двум.

В природе кислород существует в виде трех изотопов <sup>16</sup>O (99,757 %), <sup>17</sup>O (0,038 %), <sup>18</sup>O (0,205 %) и в виде двух аллотропных модификаций кислорода O<sub>2</sub> и озона O<sub>3</sub>. Искусственно полученные радиоизотопы с массовыми числами 12–26. В воздухе кислорода в свободном состоянии содержится около 20,95 % по объему или 23,1 % по массе. В земной коре на долю кислорода приходится около 49 % массы земной коры.

### Получение кислорода

В лабораторных условиях кислород получают разложением соединений, богатых кислородом:

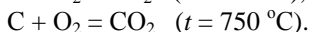
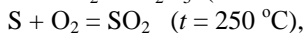


в)  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (катализатор –  $\text{MnO}_2$ );

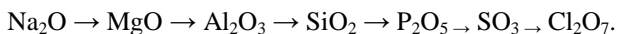
г) электролизом водных растворов кислородсодержащих кислот и щелочей с инертным анодом.

В промышленности кислород получают сжиганием и фракционной перегонкой воздуха, а также электролизом воды.

**Химические свойства.** Кислород, как и фтор, вступает во взаимодействие с большинством химических элементов, кроме гелия, неона и аргона. В соединениях со всеми элементами (кроме фтора) кислород проявляет степень окисления  $-2$ , в перексиде водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и его производных  $-1$ . Способность кислорода соединяться с большинством простых веществ с образованием оксидов является важным химическим свойством. Чтобы вызвать горение веществ их необходимо нагревать до определенной температуры:

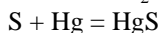
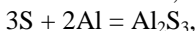
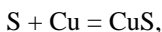


Но некоторые вещества (активные металлы,  $\text{NO}$ , гемоглобин крови) взаимодействуют с кислородом и при комнатной температуре. Наряду с горением существуют процессы медленного окисления: дыхание живых организмов, гниение, тление, ржавление и т. д. Все окислительные процессы протекают энергичнее в чистом кислороде, чем на воздухе. Природа оксида зависит от природы элемента, активности металла и температуры:



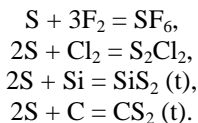
### 4.3 Сера и ее соединения

Сера по сравнению с кислородом мало активна, встречается в природе в элементарном виде. Образует несколько аллотропных модификаций: ромбическая ( $\text{S}_8$  – устойчива при обычной температуре), моноклинная ( $\text{S}_8$  – устойчива при  $T > 95,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), пластическая (состоит из макромолекул, содержащих несколько тысяч атомов). Энергия связи  $\text{S} - \text{S}$  равна  $225,7 \text{ кДж/моль}$ , поэтому сера – умеренно реакционное вещество. Сера как окислитель легко соединяется с металлами (кроме  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ir}$ ), образуя сульфиды и выделяя большое количество теплоты:



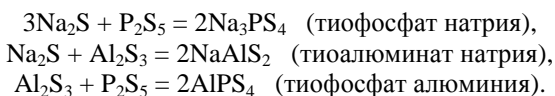
(протекает при обычных условиях, применяется для сбора  $\text{Hg}$ ).

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

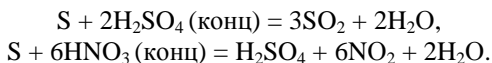


С галогенами сера образует соединения разного состава, которые легко разлагаются водой. Сульфиды по некоторым свойствам похожи на оксиды. По химической природе различают основные, амфотерные и кислотные сульфиды:  $Na_2S$ ,  $MgS$ ,  $Al_2S_3$ ,  $SiS_2$ ,  $P_2S_5$ .

Соли, в молекулах которых часть или весь кислород замещен серой, называют тиосолями:

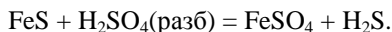


При нагревании сера взаимодействует с кислотами окислителями:

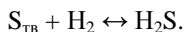


### **Соединения серы со степенью окисления (-2).**

$H_2S$  – сероводород – бесцветный газ с неприятным запахом, очень ядовит, образуется при действии гнилостных бактерий на серосодержащие белки, поэтому его запах ассоциируется с запахом тухлых яиц. Содержание 0,1 % его в воздухе вызывает тяжелое отравление, т. к. он накапливается в организме, соединяясь с железом, входящим в состав гемоглобина. Это приводит к кислородному голоданию и удушью. Сероводород получают действием разбавленной соляной или серной кислот на сульфиды:

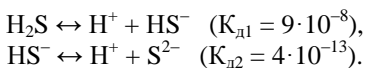


Можно получить непосредственным соединением серы с водородом:



Равновесие этой реакции смещено в сторону образования  $H_2S$  до температуры 350 °С, выше этой температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции.

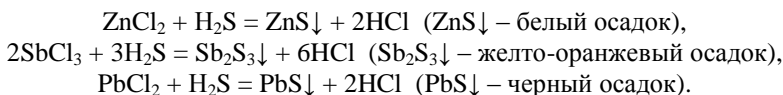
**Свойства сероводорода.**  $\text{H}_2\text{S}$  хорошо растворяется в спирте, несколько хуже – в воде (2,5 объема в 1 объеме воды), придавая раствору слабокислый характер. Водный раствор  $\text{H}_2\text{S}$  называется сероводородной кислотой:



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



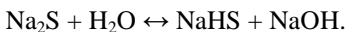
Многие сульфиды имеют характерную окраску:



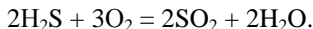
Сульфиды по растворимости делят на следующие группы:

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

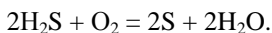
На разной растворимости сульфидов в воде и кислотах и разной окраске сульфидов металлов основан качественный анализ катионов. Соли сероводородной кислоты подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию:



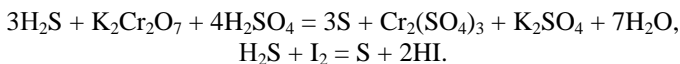
При достаточном доступе воздуха сероводород горит голубым пламенем:



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

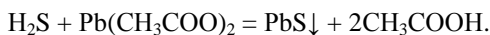


Сероводород является сильным восстановителем:





В щелочной среде сульфид-ион является более активным восстановителем по сравнению с молекулой  $\text{H}_2\text{S}$ . Для доказательства присутствия следов сероводорода в воздухе (или растворе) применяют пропитанную раствором ацетата свинца бумагу, которая при наличии этого газа чернеет из-за образования сульфида свинца:

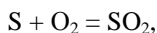


### **Кислородные соединения серы.**

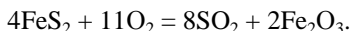
Оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$  (сернистый газ) – бесцветный газ с резким запахом, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде (40 объемов в 1 объеме воды). Менее токсичен, чем сероводород. При температуре  $-10^\circ\text{C}$  сгущается в бесцветную жидкость. Молекула  $\text{SO}_2$  имеет угловое строение, связи в молекуле располагаются под углом  $120^\circ$  друг к другу. Связь сера – кислород является полярной, молекула  $\text{SO}_2$  тоже полярна. Длина связи S – O равна 0,143 нм.

В промышленности  $\text{SO}_2$  получают:

а) сжиганием серы в специальных печах:

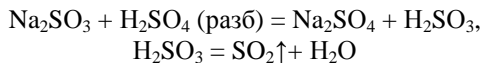


б) при обжиге сульфидов металлов:

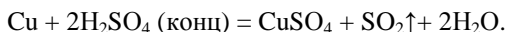


Сера входит в состав многих твердых горючих ископаемых и при их сжигании выделяется большое количество сернистого газа, загрязняющего атмосферу.

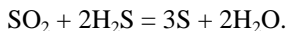
В лаборатории диоксид серы получают действием разбавленной серной кислоты на сульфиты:



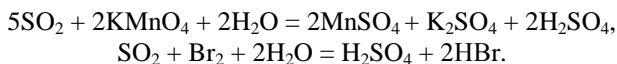
или действием концентрированной серной кислоты на медь:



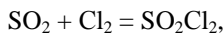
Оксид серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях может проявлять двойственные свойства. При пропускании  $\text{SO}_2$  через сероводородную воду выделяется сера:



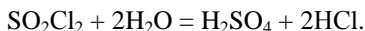
Более характерны для оксида серы (IV) восстановительные свойства:



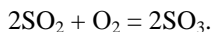
В пищевой промышленности  $\text{SO}_2$  используют для обесцвечивания сока сахарной свеклы (сульфитизация), обеззараживания и снижения щелочности. В процессах консервирования пюре, соков, плодов он играет роль антисептика, консерванта и антиокислителя. После удаления  $\text{SO}_2$  (десульфитизация) остаточное содержание диоксида серы в продуктах не должно превышать 0,01 %. Наличие неподеленной электронной пары у атома серы придает молекуле  $\text{SO}_2$  способность к реакциям присоединения. На прямом солнечном свете  $\text{SO}_2$  соединяется с хлором, образуя хлористый сульфурил:



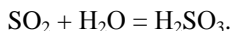
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – бесцветная жидкость с резким запахом, является хлорангидридом серной кислоты, легко гидролизуется:



Способность  $\text{SO}_2$  к реакциям присоединения и его окислительные свойства позволяют использовать диоксид серы для отбеливания шерсти, шелка, соломы, для осветления дубильных экстрактов. Однако со временем бесцветные соединения  $\text{SO}_2$  с окрашивающими материал примесями разрушаются, и материал приобретает прежний цвет. С кислородом диоксид серы взаимодействует только в присутствии катализатора (Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и другие):



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



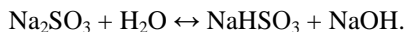
При сжигании угля, содержащего небольшие количества соединений серы, в атмосферу выбрасывается диоксид серы. Растворяясь во влаге, находящейся на листьях или в воздухе,  $\text{SO}_2$  образует раствор сернистой кислоты, который затем окисляется до серной кислоты. Осадки с  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$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

**Свойства сернистой кислоты.** При растворении в воде  $\text{SO}_2$  образует неустойчивую сернистую кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (существует только в растворе):

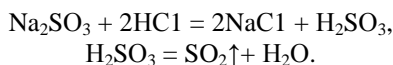


При нагревании равновесие смещается в сторону прямой реакции и можно полностью удалить диоксид серы из раствора.

Сернистая кислота является кислотой средней силы. Она двухосновна, образует средние соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (сульфиты) и кислые соли  $\text{NaHSO}_3$  (гидросульфиты). Сульфиты большинства металлов нерастворимы в воде (кроме щелочных металлов и аммония). Соли подвергаются гидролизу:



Все сульфиты и гидросульфиты разлагаются кислотами:

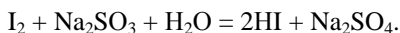


При нагревании сульфиты диспропорционируют:

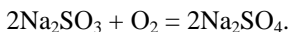


Для производных серы со степенью окисления +4 (диоксид, сернистая кислота и ее соли) более характерны восстановительные свойства, чем окислительные. Практически мгновенно протекает окисление сульфитов и гидросульфитов многими окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и т. д.).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

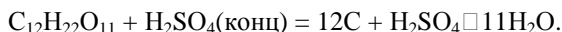
Сульфит-ион идентифицируют с помощью раствора йода, при этом сам раствор обесцвечивается:



Сульфиты являются очень сильными восстановителями и даже в твердом виде постепенно окисляются кислородом воздуха:

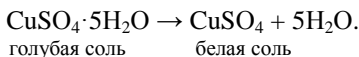


Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – бесцветная маслянистая жидкость, смешивается с водой в любых соотношениях, образуя соединения, которые можно выделить при охлаждении в виде кристаллогидратов:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$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



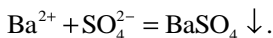
При взаимодействии серной кислоты с водой происходит значительное выделение энергии. В связи с этим для приготовления разбавленных растворов из концентрированной серной кислоты, следует серную кислоту тонкой струей приливать к воде, а не наоборот, чтобы избежать ее разбрызгивания. Концентрированная серная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

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

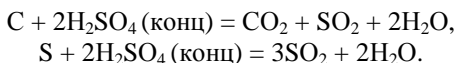


Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов не разлагаются даже при сильном нагревании ( $>1000$  °C). Безводные сульфаты тяжелых металлов разлагаются при температуре ниже  $1000$  °C с образованием соответствующих оксидов. Для серной кислоты характерно образование двойных солей, называемых квасцами, например, хромовокалиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , алюмокалиевые квасцы  $\text{KA}1(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

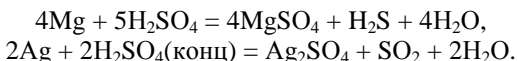
Качественной реакцией на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе является добавление к нему раствора хлорида бария. В присутствии сульфат-ионов из раствора выпадает белый нерастворимый в кислотах осадок:



Концентрированная серная кислота – сильный окислитель, особенно при нагревании. Окисляет многие неметаллы и металлы:

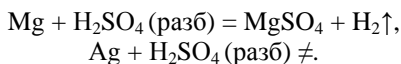


В окислительно-восстановительных реакциях с металлами степень восстановления серной кислоты зависит от активности металла:



Разбавленная серная кислота окислительных свойств за счет  $\text{S}^{+6}$  не проявляет. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду металлов до водорода, вытесняют его из разбавленной серной кислоты, если образующаяся соль

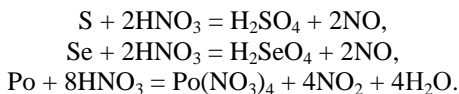
растворима в кислоте. Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, не растворяются в разбавленной серной кислоте:



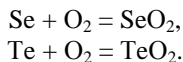
Концентрированная серная кислота в обычных условиях пассивирует некоторые металлы (Fe, Al, Cr, Co, Ni). Поэтому концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах.

#### 4.4 Элементы подгруппы селена

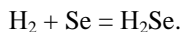
В ряду элементов VI группы главной подгруппы O – S – Se – Te – Po радиус атомов увеличивается, энергия ионизации уменьшается, поэтому неметаллические свойства элементов убывают, а металлические свойства растут. В реакциях с азотной кислотой сера и селен ведут себя как неметаллы, а полоний – как металл:



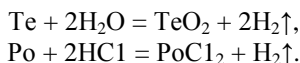
По химическим свойствам Se и Te очень сходны с серой. Горят на воздухе с образованием диоксидов:



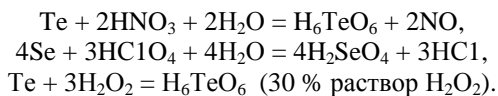
SeO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub> твердые вещества. С водородом при повышенных температурах частично взаимодействует лишь селен, теллур непосредственно с водородом не соединяется:



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



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



#### 4.5 Свойства кислорода и пероксида водорода

Чтобы познакомиться со свойствами кислорода и пероксида водорода необходимо провести анализ химических свойств кислорода и пероксида водорода на основании следующих опытов.

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

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

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

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

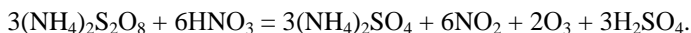
1 В пробирку налейте 5 капель раствора сульфата марганца и добавьте 2–3 капли раствора щелочи. Пробирку, в которой получали кислород в опыте 1, закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки погрузите в осадок  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Нагрейте пробирку с  $\text{KMnO}_4$  (или  $\text{KClO}_3$ ) и пропустите кислород через осадок  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Как изменяется цвет осадка? Составьте уравнения реакций получения и окисления гидроксида марганца (II) кислородом, учитывая, что в реакции образуется гидроксид марганца (IV).

2 В пробирку налейте 5 капель раствора сульфата железа (II) и добавьте 2–3 капли раствора щелочи. Пробирку, в которой получали кислород в опыте 1, закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки погрузите в осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Нагрейте пробирку с  $\text{KMnO}_4$  (или  $\text{KClO}_3$ ) и пропустите кислород через осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Как изменяется цвет осадка? Составьте уравнения реакций получения и окисления гидроксида железа (II) кислородом, учитывая, что в результате реакции получается гидроксид железа (III).

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

Закрепите пробирку в штативе, поместите в нее 3–4 микрошпателя персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 10 капель концентрированной азотной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Слегка нагрейте пробирку. Образующийся озон пропустите сначала через раствор иодида калия (3–5 капель), а затем через раствор сульфата марганца (II). Какие явления происходят в растворах? Напишите уравнения реакций окисления

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

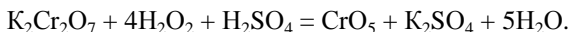
#### **Опыт 7. Гидролиз пероксида натрия.**

В пробирку налейте 2–3 мл воды и добавьте немного пероксида натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Затем в раствор добавьте немного диоксида марганца и испытайте

выделяющийся газ тлеющей лучинкой. С помощью индикатора определите характер среды в растворе. Напишите уравнение гидролиза  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

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

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



Реакция применяется для обнаружения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , проводить вдали от огня.

### **4.6 Свойства соединений серы**

Ознакомиться со свойствами серы и ее соединений можно на основании следующих опытов.

#### **Опыт 1. Получение серы.**

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

#### **Опыт 2. Получение солей сероводородной кислоты.**

В пробирки с растворами солей:

- а) марганца(II), никеля(II), свинца(II);
- б) цинка(II), меди(II), кадмия(II)

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

#### **Опыт 3. Гидролиз солей сероводородной кислоты.**

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

2 Тяга! К 3–4 каплям раствора:

- а) сульфата алюминия,
- б) сульфата хрома (III)

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

#### **Опыт 4. Восстановительные свойства сероводорода и его солей.**

В пробирку внесите по 2–3 капли раствора:

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



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

**Опыт 5. Восстановительные свойства раствора диоксида серы и сульфита натрия.**

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

2 В пробирку налейте:

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

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

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

**Опыт 6. Окислительные свойства раствора диоксида серы.**

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

**Опыт 7. Обезвоживающее действие концентрированной серной кислоты.**

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

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

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

### **Опыт 8. Окислительные свойства концентрированной и разбавленной серной кислоты.**

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

### **Опыт 9. Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте.**

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

### **Опыт 10. Окисление тиосульфата натрия хлором.**

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

### **Опыт 11. Окисление тиосульфата натрия йодом.**

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

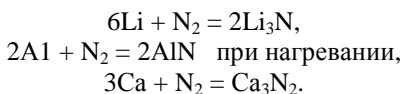
## **5 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ V-A ГРУППЫ**

### **5.1 Общая характеристика неметаллов V группы**

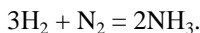
В главной подгруппе V группы находятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Азот, фосфор и мышьяк – неметаллы, причем азот – третий по электроотрицательности неметалл (после фтора и кислорода). Сурьма – типичный амфотерный элемент, а у висмута преобладают металлические свойства. Электронная конфигурация валентного слоя атомов данной подгруппы  $ns^2np^3$ . Элементы этой подгруппы могут быть трех- и пятивалентны (кроме азота). Максимальная валентность азота за счет неподеленной электронной пары может быть равна четырем.

## 5.2 Свойства азота и его соединений

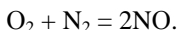
Азот – природный газ без вкуса, цвета и запаха, плохо растворим в воде. Состоит из двух стабильных изотопов:  $^{14}\text{N}$  (99,635 мас.%) и  $^{15}\text{N}$  (0,365 мас.%). Азот – главная составная часть воздуха (78,09 % – по объему; 75,51 % – по массе). В молекуле азота связь тройная ( $\text{N} \equiv \text{N}$ ), энергия связи равна 940 кДж/моль, а длина связи – 0,110 нм. Этим и объясняется то, что молекула  $\text{N}_2$  – одна из самых прочных, химически инертна при обычных условиях и в отсутствии катализатора. При обычных условиях азот реагирует лишь с литием, образуя нитрид лития. С другими металлами нитриды образуются лишь при нагревании:



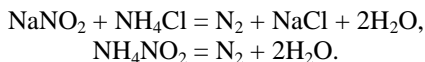
При температуре 500 °С и давлении 200–1000 атм. в присутствии катализатора азот реагирует с водородом, образуя аммиак:



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



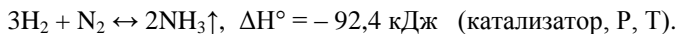
В промышленности азот получают путем сжижения воздуха с последующей фракционной разгонкой жидкого воздуха. В лаборатории  $\text{N}_2$  получают разложением смеси нитрита натрия и хлорида аммония:



Аммиак  $\text{NH}_3$  – газ с резким характерным запахом, значительно легче воздуха, очень хорошо растворяется в воде (700 объемов в 1 объеме воды).

Высокая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между молекулами аммиака и воды. Из-за образования водородных связей в жидком аммиаке молекулы тоже ассоциированы.

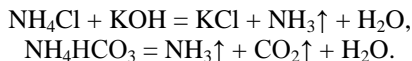
В промышленности аммиак получают по обратимой реакции в присутствии катализатора (железо с примесью оксидов алюминия и калия):



В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение выхода аммиака должно происходить при повышении давления и понижении температуры.

При низких температурах скорость реакции очень мала, поэтому процесс ведут при 400–600 °С и давлении 10–100 МПа.

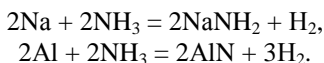
В лаборатории  $\text{NH}_3$  получают действием щелочей на соли аммония, либо термическим разложением малоустойчивых солей аммония:



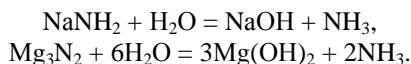
За счет неподеленной пары электронов у атома азота аммиак проявляет свойства основания (легко присоединяет катион водорода с образованием иона аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и склонен к образованию комплексных соединений:



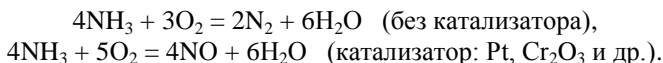
Аммиак вступает в реакции замещения со щелочными металлами и некоторыми другими металлами при высоких температурах или в среде жидкого аммиака. Например, сухой газ пропускают над нагретым металлом:



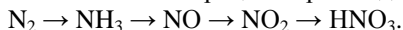
Амиды, имиды и нитриды – в основном твердые вещества, разлагаются водой с образованием  $\text{NH}_3$  и гидроксидов металлов:



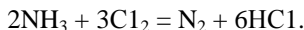
Гидролизу подвергаются нитриды, образованные активными металлами. Нитриды с ковалентной связью (или близкой к ней) устойчивы к воде и кислотам при комнатной температуре. Поскольку азот в  $\text{NH}_3$  имеет низшую степень окисления, аммиак проявляет восстановительные свойства, например, горит в кислороде:



Окисление аммиака лежит в основе процесса производства азотной кислоты:



Аммиак взаимодействует с галогенами:



Аммиак образует соли аммония, которые хорошо растворимы в воде, а при нагревании разлагаются почти со всеми кислотами.

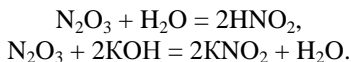
В промышленности NO получают каталитическим окислением аммиака, а в лаборатории – при действии на медь разбавленной азотной кислоты:



Оксид азота (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  – при низких температурах темно-синяя жидкость, очень нестойкое вещество, легко разлагается:



$\text{N}_2\text{O}_3$  – кислотный оксид (азотистый ангидрид), хорошо растворим в воде. При взаимодействии с водой и растворами оснований образует азотистую кислоту и соли нитриты:



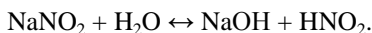
$\text{N}_2\text{O}_3$  можно получить конденсацией при низких температурах стехиометрической смеси:



Азотистая кислота существует только в растворах, неустойчива, легко разлагается:



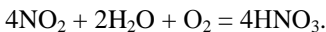
Соли азотистой кислоты подвергаются гидролизу:



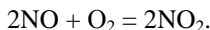
Оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$  – бурый газ с неприятным запахом, раздражает дыхательные пути, очень ядовит, сильный окислитель. Хорошо растворяется в воде, образуя смесь кислот. При взаимодействии со щелочами образует два вида солей – нитриты и нитраты:



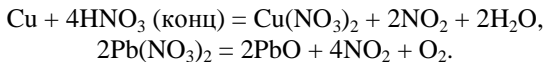
Растворение  $\text{NO}_2$  в воде при избытке  $\text{O}_2$  и под давлением идет по уравнению:



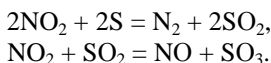
Получают  $\text{NO}_2$  окислением оксида  $\text{NO}$ :



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



Диоксид азота является сильным окислителем. В атмосфере  $\text{NO}_2$  горят сера, фосфор, углерод и т. д., отнимая кислород:



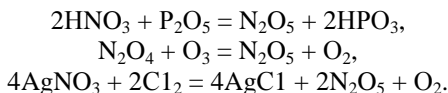
Оксид азота (V) (азотный ангидрид)  $\text{N}_2\text{O}_5$  – бесцветное кристаллическое вещество. Термически неустойчиво, при обычных условиях медленно разлагается, при хранении и нагревании может взрываться:



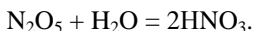
Оксид азота (V)  $\text{N}_2\text{O}_5$  – сильный окислитель, металлы окисляет до оксидов, органические вещества воспламеняются. Сильные восстановители восстанавливают  $\text{N}_2\text{O}_5$  до азота:



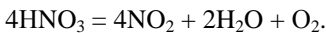
$\text{N}_2\text{O}_5$  получают из азотной кислоты обезвоживанием ее фосфорным ангидридом или окислением  $\text{NO}_2$  озоном, а из нитрата серебра – хлором:



При растворении в воде оксид азота (V) образует азотную кислоту:

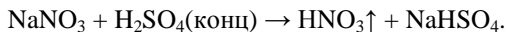


$\text{HNO}_3$  – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, хорошо смешивается с водой. Очень опасна, ее пары сильно ядовиты и подобно оксидам азота имеют замедленное действие. Попадание концентрированной  $\text{HNO}_3$  на кожу приводит к тяжелым ожогам. Концентрированная кислота имеет обычно бурую окраску из-за происходящего на свету процесса разложения:



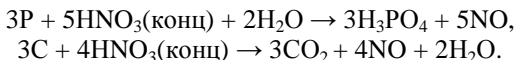
Так  $\text{HNO}_3$  распадается и при нагревании.

В лаборатории азотную кислоту получают по реакции при нагревании:



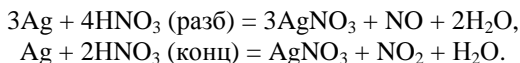
$\text{HNO}_3$  – сильная кислота и окислитель, соли азотной кислоты гидролизу не подвергаются. Продуктами восстановления одновременно могут быть:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Запись окислительно-восстановительных реакций с  $\text{HNO}_3$  условна, т. к. указывают только один продукт восстановления, который преобладает при данных условиях протекания реакции.

Азотная кислота взаимодействует со многими неметаллами:

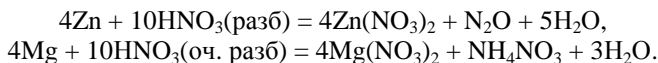


$\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$  – не взаимодействуют с  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Be}$  – пассивируются азотной концентрированной кислотой в результате образования плотной оксидной пленки.

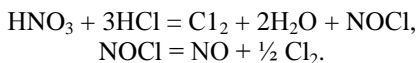
Взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с малоактивными металлами:



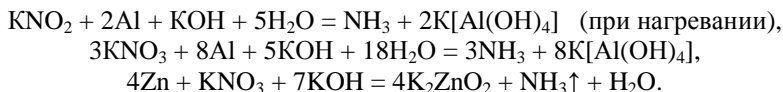
Взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с активными металлами:



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

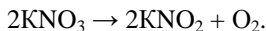


Растворы солей азотистой и азотной кислот обладают незначительными окислительными свойствами (с наиболее сильными восстановителями):

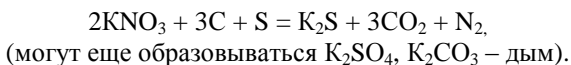


Соли азотной кислоты – нитраты, белые кристаллы, хорошо растворимы в воде. Соли щелочных и щелочно-земельных металлов называют селитрами. Характер разложения солей зависит от металла, образующего соль.

1 Соли наиболее активных металлов (до магния):



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



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



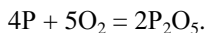
3 Соли малоактивных металлов (правее меди):



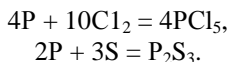
### 5.3 Фосфор и его соединения

Фосфор в природе в свободном виде не встречается, но по важности не уступает азоту. На его долю приходится 0,08 % массы земной коры. Основные минералы фосфора: фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и апатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . Образуется три аллотропные модификации: белый, красный, черный.

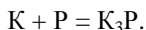
Фосфор сгорает в атмосфере кислорода с образованием  $\text{P}_2\text{O}_3$  (недостаток  $\text{O}_2$ ) или  $\text{P}_2\text{O}_5$  (избыток  $\text{O}_2$ ):



С водородом фосфор не взаимодействует. Легко реагирует с галогенами и серой, образуя соединения со степенями окисления +3 или +5:

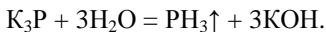


По отношению к металлам фосфор проявляет окислительные свойства и образует фосфиды:

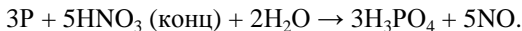




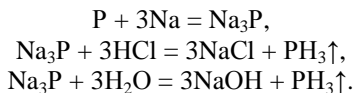
Фосфиды активных металлов разлагаются водой:



Концентрированными азотной или серной кислотами фосфор окисляется с образованием фосфорной кислоты:

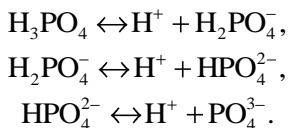


В соединениях фосфор проявляет степени окисления от  $-3$  до  $+5$ . Наиболее устойчивой для фосфора является степень окисления  $+5$ . Фосфин  $PH_3$  – бесцветный газ с запахом гнилой рыбы, очень ядовит. Фосфин в отличие от аммиака нельзя получить непосредственным взаимодействием фосфора с водородом. Его получают из фосфидов активных металлов или при взаимодействии белого фосфора со щелочами:



Основные свойства у  $PH_3$  выражены слабее по сравнению с аммиаком. Фосфин плохо растворим в воде (образует растворы с  $pH \approx 7$ ), практически не взаимодействует с кислотами. С наиболее сильными кислотами образует соли фосфония, которые менее прочны по сравнению с солями аммония.

Все фосфорные кислоты являются слабыми. Фосфорная кислота  $H_3PO_4$  – трехосновная, не ядовита. Для фосфорной кислоты степень окисления фосфора равна  $+5$ , что совпадает с его валентностью, равной пяти:



Раствор концентрированной  $H_3PO_4$  (85 %) – вязкая сиропообразная жидкость. Фосфорная кислота не проявляет окислительных свойств, т. к. степень окисления фосфора ( $+5$ ) является высшей и самой устойчивой степенью окисления.

Ортофосфорная кислота образует три вида солей (средние и два вида кислых):  $NaH_2PO_4$  (дигидрофосфат Na),  $Na_2HPO_4$  (гидрофосфат Na),  $Na_3PO_4$  (фосфат Na).

Соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу:

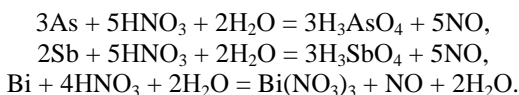


Соли фосфорной кислоты находят широкое применение в сельском хозяйстве как удобрения:

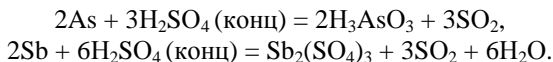


#### 5.4 Мышьяк и сурьма

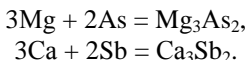
В ряду N – P – As – Sb – Bi с увеличением размеров атомов уменьшается энергия ионизации, связь электронов наружного слоя с ядром ослабевает, что приводит к ослаблению неметаллических и усилению металлических свойств в данном ряду. Усиление металлических признаков у простых веществ данного ряда видно на примере их взаимодействия с азотной кислотой:



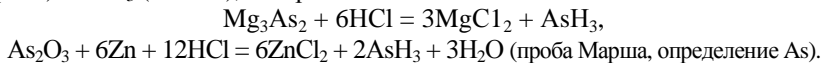
Мышьяк и сурьма обладают металлическим блеском, но в отличие от типичных металлов очень хрупкие. Они являются слабыми восстановителями, поэтому вода и разбавленные кислоты на них не действуют. Реагируют с азотной и концентрированной серной кислотой:



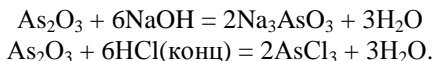
Со щелочными и щелочноземельными металлами As и Sb взаимодействуют, образуя арсениды и стибиды (или антимониды):



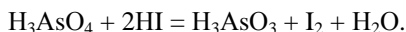
С водородом непосредственно не соединяются, но при взаимодействии арсенидов и стибидов с кислотами образуются неустойчивые соединения  $\text{AsH}_3$  (арсин) и  $\text{SbH}_3$  (стибин), которые являются сильными восстановителями:



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



Соли – арсенаты. В отличие от фосфорной кислоты мышьяковая кислота проявляет окислительные свойства (окисляет  $\Gamma^-$  в  $I_2$ ;  $SO_2$  в  $SO_3$ ):



Применение элементов V-A группы и их соединений.

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

2 Азот используют для создания инертной атмосферы в криохимии.

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

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

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

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

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

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

9 Небольшие добавки  $As_2O_3$  осветляют стекло, поэтому его вводят в состав специальных стекол (для термометров, полухрусталя).

## 5.5 Азот и его соединения

Для ознакомления со свойствами неметаллов V группы главной подгруппы и свойствами их соединений необходимо провести следующие опыты.

### Опыт 1. Получение азота.

В пробирку налейте по 2 мл насыщенных растворов хлорида аммония и нитрита натрия. Укрепите пробирку вертикально в штативе и закройте пробкой с газоотводной трубкой. Вторую пробирку заполните водой, закрыв отверстие пальцем, переверните ее и поместите в кристаллизатор с водой так, чтобы вода не вылилась из пробирки. Заметно ли выделение газа в первой пробирке на холоде? Пробирку со смесью солей осторожно подо-

грейте до начала реакции, затем нагревание прекратите. После того как выделяющийся азот вытеснит воздух из пробирки, подведите конец газоотводной трубки под пробирку с водой и соберите в ней газ, образующийся в первой пробирке. Как убедиться, что этот газ – азот? Напишите уравнения происходящих реакций. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится реакция разложения нитрита аммония?

#### **Опыт 2. Получение аммиака.**

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

#### **Опыт 3. Кислотно-основные свойства аммиака и ионов аммония.**

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

#### **Опыт 4. Реакции присоединения аммиака (комплексообразования).**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В пробирку налейте 3–4 капли раствора нитрита натрия и 3–5 капель разбавленной серной кислоты. Пробирку охладите. Обратите внимание на цвет раствора, который хорошо заметен на белом фоне, и на выделение газа. Учтите, что выделение NO и NO<sub>2</sub> идет через образование промежуточного соединения оксида азота (III). N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – неустойчивое соединение, являющееся при низких температурах сине-голубой жидкостью. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции. Эта реакция используется в качественном анализе для отличия иона NO<sub>2</sub><sup>-</sup> от иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

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

1 В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте 2–3 капли разбавленной серной кислоты. К содержимому обеих пробирок добавьте несколько кристаллов (или 2–3 капли раствора) нитрита натрия. Как изменилась окраска в пробирках? Напишите уравнения реакций. Способность ионов NO<sub>2</sub><sup>-</sup> обесцвечивать перманганат-ион в кислой среде позволяет применять эту реакцию для каче-

ственного обнаружения нитрит-ионов и различия между ионами  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

2 В пробирку внесите 3–4 капли раствора дихромата калия и 2–3 капли разбавленной серной кислоты. К содержимому пробирки добавьте несколько кристаллов (или 2–3 капли раствора) нитрита натрия. Раствор можно слегка подогреть. Как изменилась окраска раствора? Составьте уравнение реакции.

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

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

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

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

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

#### **Опыт 12. Свойства азотной кислоты. Взаимодействие с металлами.**

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

## **5.6 Свойства соединений фосфора**

Чтобы изучить свойства фосфора и его соединений необходимо провести их сравнительный анализ на основании следующих опытов.

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

Растворимые в воде соли фосфорной кислоты гидролизуются. Гидролиз протекает неодинаково у средних и кислых солей. При гидролизе кислых солей щелочных металлов одновременно с гидролизом анионов происходит их диссоциация. Какой процесс (гидролиз или диссоциация) будет преобладать при растворении в воде  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ?

С помощью универсальной индикаторной бумаги проверьте характер среды в растворах солей:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Полученные окраски

индикаторной бумаги сравните с цветной шкалой рН-индикаторной бумаги. Результаты опыта вместе с расчетными данными оформите в виде таблицы.

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

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

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

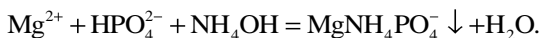
К 2–3 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  прибавьте несколько капель раствора хлорида бария. Образуется белый осадок  $\text{BaHPO}_4$  растворимый в соляной и азотной кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте. Проверьте растворимость осадка в кислотах. Составьте уравнения реакций. Если вести реакцию в присутствии щелочей или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  превращается в  $\text{PO}_4^{3-}$  и в осадок выпадает  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .

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

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

### **Опыт 5. Образование фосфата магния – аммония.**

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



## **6 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ IV-A ГРУППЫ**

### **6.1 Общая характеристика неметаллов IV группы**

В главной подгруппе IV группы находятся углерод, кремний, германий, олово и свинец. К неметаллам относятся углерод и кремний.

Содержание углерода в земной коре составляет 0,14 %, что составляет 31016 т. Большая часть его находится в виде карбонатов кальция и магния, нефти, каменного и бурого угля, природного газа. В атмосфере содержание углекислого газа составляет 0,03 %, но его общая масса равна 600 млн т. В свободном состоянии углерод встречается в виде графита и алмаза. Древесный уголь и некоторые разновидности углерода, содержащего различные примеси, представляют собой микрокристаллические формы графита. Из

двух природных модификаций – графита и алмаза – графит наиболее устойчив. В решетке алмаза все атомы углерода расположены на одинаковом расстоянии друг от друга (0,1545 нм). Каждый углерод соединен с соседним атомом углерода  $sp^3$ -гибридными орбиталями. В графите каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами углерода  $sp^2$ -гибридными облаками, а четвертый электрон идет на образование нелокализованной  $\pi$ -связи, которая стабилизирует  $sp^2$ -гибридное состояние. К разновидностям графита относят также сажу и древесный уголь. Как показывает рентгеноструктурное исследование, эти вещества состоят из мелких беспорядочно расположенных частиц графита. Высокодисперсный углерод обладает значительной адсорбционной способностью. Одним из широко используемых адсорбентов является активированный уголь. Его получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром, который удаляет смолистые вещества, заполняющие поры угля. Суммарная поверхность всех пор в 1 г активированного угля может достигать до 1000 м<sup>2</sup>. Адсорбционная способность активного угля выше для газов, которые легко сжижаются (SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>), по сравнению с трудно сжижающимися газами (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>).

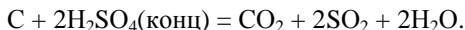
Адсорбционную способность древесного угля широко используют на практике. Активный уголь в противогазах поглощает многие отравляющие вещества (хлор, фосген, иприт и др.). В нефтяной промышленности активированным углем улавливают пары бензина из природных нефтяных газов. Высокой адсорбционной способностью обладают угли, получаемые при обугливания животных остатков. Костяной уголь содержит от 7 до 11 % углерода и около 80 % фосфата кальция. Костяной уголь используют для обесцвечивания окрашенных растворов, для поглощения некоторых ядовитых веществ, попавших в организм человека. Помимо графита и алмаза искусственно получены еще две аллотропные модификации – карбин и поликумулен. Они представляют собой линейные цепные полимеры. В карбине или  $\alpha$ -карбине каждый атом углерода находится в состоянии  $sp$ -гибридизации и состоит из ацетиленовых фрагментов: (...– C  $\equiv$  C – ...).  $\alpha$ -карбин черный мелкокристаллический порошок, полупроводник, электропроводность которого сильно возрастает под действием света. В поликумулене или  $\beta$ -карбине атом углерода тоже находится в состоянии  $sp$ -гибридизации, но образует с двумя соседними атомами углерода по две  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи (...= C = C = C = C = ...). При озонировании  $\alpha$ -карбин превращается в щавелевую кислоту,  $\beta$ -карбин – в угольную.

## 6.2 Химические свойства углерода

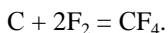
Углерод в соединениях, как правило, четырехвалентен. В возбужденном состоянии в атоме углерода во внешнем слое отсутствуют как электронные пары, так и свободные орбитали. Поэтому донорно-акцепторное взаимодей-



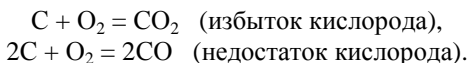
ствие для углерода невозможно. Углерод занимает промежуточное положение на шкале электроотрицательностей, благодаря чему образует связи с элементами, стоящими в периодической системе слева (металлы, водород), справа (кислород, азот, галогены) и снизу (кремний, германий). Для углерода очень характерно образование цепей, это обусловлено тем, что прочность связей между атомами углерода сравнима с прочностью связей, образуемых углеродом с атомами других элементов. В обычных условиях углерод инертен и вступает в реакции только с очень энергичными окислителями:



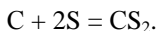
Из галогенов углерод непосредственно взаимодействует только с фтором:



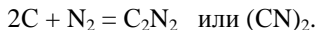
Фторсодержащие соединения углерода  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  применяют в качестве фреонов. Фреоны должны иметь значительную теплоту испарения при низкой температуре кипения, не вызывать коррозию металлов, быть малотоксичными. Этим требованиям отвечают  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . При нагревании химическая активность углерода повышается. Уголь, кокс легко горят на воздухе. Алмаз горит лишь в чистом кислороде и при температуре 700–800 °С. На способности углерода окисляться основано его использование для восстановления многих металлов из их оксидов:



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



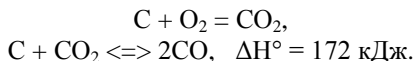
При еще более высоких температурах (электрическая дуга) углерод соединяется с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ – дициан ( $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ ):



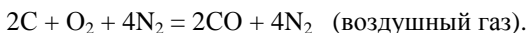
С металлами углерод реагирует при высоких температурах, образуя карбиды.

Оксид углерода (II) – бесцветный, ядовитый, малорастворимый в воде газ, не имеет запаха. CO – «угарный газ», образуется при горении угля и углеродных соединений при недостатке кислорода, а также при очень высоких температурах, когда  $\text{CO}_2$  неустойчив. Некоторое количество CO содержится в автомобильных выхлопных газах, что сильно загрязняет атмосферу.

Гемоглобин крови соединяясь с СО утрачивает способность переносить кислород. СО относится к несолеобразующим оксидам. При обычных условиях не взаимодействует с кислотами и щелочами. В промышленности оксид углерода(II) получают, пропуская воздух через слой раскаленного угля:



В данном случае получается смесь СО с азотом воздуха, называемая генераторным или воздушный газом:

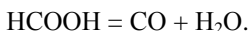


При пропускании через нагретый уголь водяного пара образуется смесь СО с Н<sub>2</sub>, называемая водяным газом:

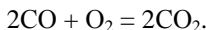


Теплотворная способность водяного газа выше, чем воздушного или генераторного. Так как водяной газ представляет собой смесь двух горючих газов (СО и Н<sub>2</sub>), в воздушном газе горит лишь СО.

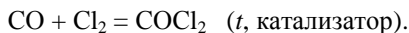
В лабораторных условиях СО получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими веществами (Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц) или Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>):



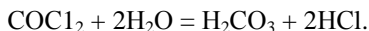
На воздухе оксид углерода (II) горит голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты:



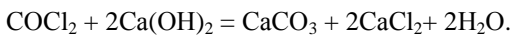
Для СО характерны реакции присоединения. Оксид углерода (II) реагирует с хлором с образованием оксид-хлорида углерода (фосгена):



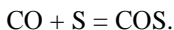
Фосген – бесцветный газ, очень ядовит. Медленно гидролизует с образованием угольной кислоты:



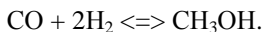
Поэтому фосген называют хлорангидридом угольной кислоты. Фосген можно нейтрализовать с помощью гашенной извести:



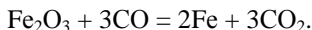
При нагревании CO реагирует с серой с образованием бесцветного газа оксида-сульфида углерода:



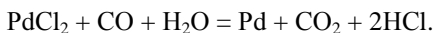
При нагревании с водородом и под давлением образуется метанол:



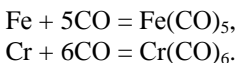
Оксид углерода (II) проявляет восстановительные свойства. Способность восстанавливать металлы из оксидов широко используется в металлургии. Реакции протекают при нагревании в связи с большой прочностью связи в молекуле CO:



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



Молекула CO имеет неподеленную пару электронов у атома углерода, поэтому за счет донорно-акцепторного взаимодействия может образовывать комплексы, выступая в качестве лиганда. При повышенной температуре и под давлением соединяется с некоторыми металлами, образуя карбонилы:



В молекуле CO<sub>2</sub> атом углерода находится в состоянии sp-гибридизации и молекула имеет линейное строение O = C = O. Диоксид углерода – составная часть воздуха. Образуется в природе при окислении органических веществ, сжигании топлива и дыхании. Вдыхание воздуха, содержащего 10 % CO<sub>2</sub> вызывает паралич органов дыхания.

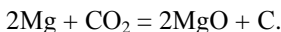
В лаборатории CO<sub>2</sub> получают действием на мрамор соляной кислоты:



В молекуле CO<sub>2</sub> углерод имеет высшую степень окисления, поэтому диоксид углерода не горит и не поддерживает горение. Это свойство оксида углерода (IV) используется для тушения пожаров. В пенных огнетушителях CO<sub>2</sub> образуется при взаимодействии серной кислоты с раствором гидрокарбоната натрия, в который добавляют пенообразователь:



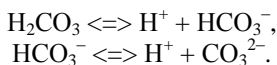
Образующийся  $\text{CO}_2$  может частично захватывать капли серной кислоты, что является недостатком пенных огнетушителей. Этот недостаток отсутствует у огнетушителей, наполненных жидким диоксидом углерода. В атмосфере  $\text{CO}_2$  способен гореть магний. Зажженная на воздухе магниевая лента продолжает гореть в атмосфере углекислого газа, отнимая при этом кислород от  $\text{CO}_2$ :



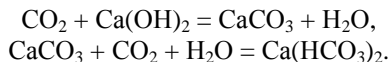
При растворении в воде оксид углерода (IV) образует угольную кислоту:



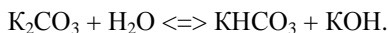
Угольная кислота – двухосновная слабая кислота, существует только в растворе. Диссоциация ее протекает ступенчато ( $K_1 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ ):



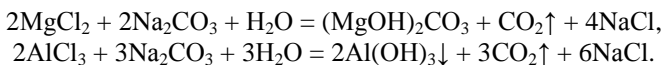
Кислотный оксид углерода (IV) легко реагирует со щелочами, образуя средние (карбонаты) или кислые (гидрокарбонаты) соли:



Большая часть солей угольной кислоты бесцветна. Карбонаты металлов большинства металлов мало растворимы в воде, хорошо растворимы – только соли щелочных металлов и аммония. Гидрокарбонаты и карбонаты металлов в воде хорошо растворяются, подвергаясь гидролизу, и растворы солей имеют щелочную реакцию:



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



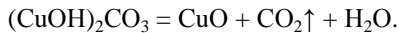
При нагревании карбонаты металлов разлагаются на оксид металла и  $\text{CO}_2$  (кроме карбонатов натрия и калия, которые плавятся без разложения):



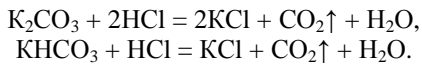
Гидрокарбонаты менее устойчивы, чем карбонаты тех же металлов. При слабом нагревании легко разлагаются, превращаясь в карбонаты:



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



Сильные кислоты вытесняют из карбонатов и гидрокарбонатов угольную кислоту, что используют как качественную реакцию на ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ :



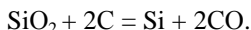
### 6.3 Кремний и его соединения

Содержание кремния в земной коре составляет 27,6 %. Кремний по распространенности второй элемент после кислорода. В свободном состоянии он не встречается, образует диоксид кремния (песок, кварц) и различные силикаты (гранит, слюда, полевой шпат). Кремний является основой неживой природы. Земная кора состоит преимущественно из силикатных пород.

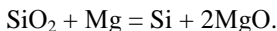
В силикатах каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода. Решетки силикатов состоят из кремнекислородных тетраэдров. Атомные решетки, состоящие из атомов кремния, связанных друг с другом через кислород, отличаются значительной прочностью. Это и обуславливает большое распространение кремнезема и различных силикатных пород в земной коре. Для кремния характерны степени окисления +4, 0, -4, причем наиболее устойчива степень окисления +4. Для кремния, как и для углерода, характерна склонность к образованию четырех ковалентных связей с атомами других элементов ( $sp^3$ -гибридизация). Но, в отличие от углерода, за счет свободных  $d$ -орбиталей кремний может дополнительно образовывать две связи по донорно-акцепторному механизму ( $sp^3d^2$ -гибридизация).

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

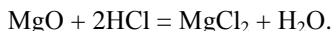
Кристаллический кремний получают из кремнезема  $\text{SiO}_2$  восстановлением коксом в дуговых электрических печах:



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



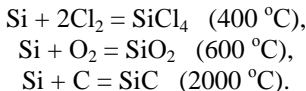
Образовавшийся оксид магния удаляют растворением в соляной кислоте:



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

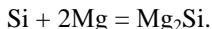


Кристаллический кремний – химически инертное вещество, аморфный кремний характеризуется более высокой активностью. При повышенных температурах кремний взаимодействует со многими неметаллами:

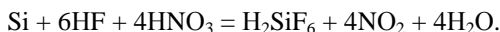


Карборунд  $\text{SiC}$  – твердое тугоплавкое вещество. Кристаллическая решетка аналогична решетке алмаза. Так как связь  $\text{Si} - \text{C}$  слабее, чем  $\text{C} - \text{C}$ , то карборунд имеет меньшую твердость, чем алмаз. Он является полупроводником.

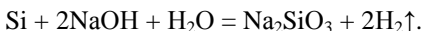
Кремний растворяется в некоторых расплавленных металлах ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ), не взаимодействуя с ними, однако с некоторыми расплавленными металлами взаимодействует ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ), образуя силициды металлов:



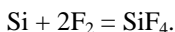
Кислоты на кремний при обычных условиях не действуют, за исключением плавиковой кислоты или смеси азотной и плавиковой кислот:



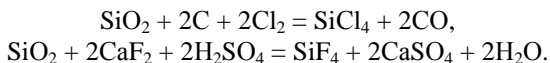
Кремний не растворяется в воде, но хорошо растворяется в водных растворах щелочей:



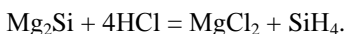
Кремний легко реагирует с галогенами, образуя галогениды  $\text{Si}\Gamma_4$ :



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

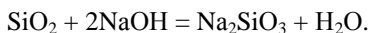


С водородом кремний не взаимодействует. Соединения кремния с водородом (кремневодороды или силаны) образуются при действии разбавленной соляной кислоты на силициды металлов:

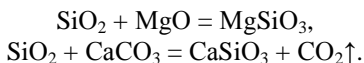


По составу и структурным формулам кремневодороды аналогичны углеводородам ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  и т. д.). Силаны мало устойчивы по сравнению с углеводородами, реакционноспособны и являются сильными восстановителями. С увеличением числа атомов кремния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

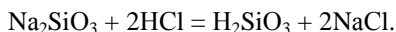
В природе кремнезем встречается в кристаллическом (разновидности кварца) и в аморфном состоянии (трепел или инфузорная земля – пористая мелкозернистая масса, образованная из остатков мелких организмов). Из мелких зерен кварца состоит обыкновенный песок. Желтоватый или красноватый цвет песка свидетельствует о наличии в нем соединений железа. Прозрачная бесцветная разновидность кварца называется горным хрусталем, а окрашенная в фиолетовый цвет – аметистом. Мелко раздробленный  $\text{SiO}_2$  легко растворяется в кипящих водных растворах щелочей:



При сплавлении со щелочами, оксидами металлов или карбонатами  $\text{SiO}_2$  образует силикаты (соли кремниевой кислоты):

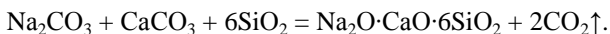


Кремниевую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  получают косвенным путем, т. к.  $\text{SiO}_2$  нерастворим в воде:



В зависимости от концентрации взятых растворов кремниевая кислота выделяется из раствора в виде студенистого осадка или остается в растворе в коллоидном состоянии. Соли кремниевой кислоты подвергаются гидролизу и растворы солей имеют щелочную реакцию.

Обыкновенное стекло (оконное) получают путем сплавления кремнезема с известняком и содой:



На основе обычного стекла получают различные технические материалы: стеклянную вату; пеностекло с низкой звукопроводимостью и хорошими теплоизоляционными свойствами; сверхпрочное стекло и высокопрочную стеклянную ткань, используемую для изготовления спецодежды. Материалы из кварцевого волокна выдерживают температуру выше 1000 °С в окислительной атмосфере, сохраняя при этом прочность и эластичность.

Если в кристаллической структуре силикатов некоторые ионы кремния замещены ионами алюминия, то образуются алюмосиликаты (сланец, ортоклаз, глина и др.). При нагревании алюмосиликаты обезвоживаются и образуют цеолиты, которые являются хорошими адсорбентами и ионообменниками.

Применение неметаллов четвертой группы и их соединений.

1 Углерод – это важнейшие виды топлива (каменный уголь, нефть, природный газ), а продукты их переработки находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства.

2 Углерод – важнейший конструкционный материал (электроды электрохимических производств, нагревательные элементы, реакторы, различные виды инструментов (резцы, сверла и т. д.)).

3 Для получения разнообразных углеродистых материалов (теплоизоляция, защитная одежда, различные композиционные материалы).

4 Сажу (технический углерод) применяют в производстве резины, пластмасс, типографских красок, сухих электрических батарей.

5 СО применяют как восстановитель в черной и цветной металлургии, сырье для органического синтеза. CO<sub>2</sub> – для транспортировки угля по трубопроводам, хладагент (сухой лед), сырье для производства соды и других веществ.

6 Кремний – важнейший полупроводниковый материал.

7 Кремний применяют для получения различных стекол и цеолитов. Цеолиты находят широкое применение в качестве селективных адсорбентов в процессах глубокой осушки и очистки газов и различных органических жидкостей, а также в водоочистке.

8 Природные глины служат исходным сырьем для производства керамических изделий и цемента.

9 Все большее значение приобретают кремнийорганические материалы. Из кремнийорганических соединений получают каучукоподобные полимеры, выдерживающие длительное нагревание до 250 °С и сохраняющие эла-



стичность при  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; высокопрочные клеи и огнеупорные лаки и краски; водоотталкивающие вещества, для пропитки тканей; пластмассы для изготовления протезов, работающих внутри человеческого организма, и т. д.

#### **6.4 Свойства углерода и его соединений**

Для изучения химических свойств углерода и его соединений необходимо провести следующие опыты.

##### **Опыт 1. Получение аморфного углерода. Обугливание сахара.**

В фарфоровый тигель насыпьте около 2 г измельченного сахара и нагрейте. Вначале сахар плавится, затем обугливается и сильно вспенивается из-за образования летучих продуктов, которые обычно загораются. В чашке получается уголь в виде объемной массы. Полученный уголь прокалите (~ 10 мин), охладите и сохраните для следующих опытов.

##### **Опыт 2. Сухая перегонка дерева.**

Заполните пробирку опилками или сухими лучинками. Закройте пробирку пробкой с трубочкой и укрепите пробирку в штативе наклонно (отверстием вниз). Прогрейте сначала конец пробирки, затем, сильно нагревая, перемещайте пламя к отверстию пробирки. Когда из пробирки пойдет белый дым, подожгите его. Нагревайте пробирку до тех пор, пока не прекратится выделение газов. После остывания пробирки, вылейте скопившуюся в ней жидкость в другую пробирку и проверьте с помощью индикаторной бумаги характер среды образовавшейся жидкости. При сухой перегонке дерева образуется уксусная кислота. Высыпьте уголь из пробирки.

##### **Опыт 3. Восстановление углем оксида меди (II).**

На часовом стекле или листе фильтровальной бумаги смешайте примерно равные массы оксида меди и угля (из опыта 1). Приготовленную смесь высыпьте в сухую пробирку. Пробирку закрепите в штативе горизонтально и нагревайте смесь примерно 10 мин. Пробирку охладите и высыпьте содержимое пробирки на лист белой бумаги. Отметьте цвет образовавшегося вещества. Обратите внимание на налет на стенках пробирки. Напишите уравнение реакции и объясните наблюдаемые явления.

##### **Опыт 4. Восстановление углем оксида олова (IV).**

На часовом стекле или листе фильтровальной бумаги смешайте небольшое количество диоксида олова (IV) и угля (из опыта 1) в соотношении примерно 1:2. Приготовленную смесь высыпьте в сухую пробирку. Пробирку закрепите в штативе горизонтально и нагревайте смесь 10 мин. Пробирку охладите, высыпьте ее содержимое на лист белой бумаги. Отделите из смеси блестящие крупинки олова. Напишите уравнение реакции.

##### **Опыт 5. Адсорбция жидких веществ.**

В пробирку налейте 2–3 мл раствора фуксина (фиолетовых чернил или любого другого красителя) и добавьте шпатель мелко измельченного угля.

Пробирку закройте пробкой и сильно встряхните. Отфильтруйте раствор от древесного угля. Сравните окраску растворов до и после адсорбции. Сделайте вывод об адсорбционных свойствах угля.

#### **Опыт 6. Свойства диоксида углерода.**

Получите  $\text{CO}_2$  в аппарате Киппа при действии на мрамор раствора соляной кислоты. Запишите реакции, лежащие в основе работы аппарата Киппа.

1 Наполните пробирку диоксидом углерода из аппарата Киппа и испытайте действие  $\text{CO}_2$  на горящую лучинку.

2 Наполните вторую пробирку диоксидом углерода и «перелейте» его, как воду, в другую пробирку, т. к.  $\text{CO}_2$  тяжелее воздуха. Как убедиться, что газ перелит из одной пробирки в другую?

3 Пропустите  $\text{CO}_2$  в пробирку с водой, к которой добавлен индикатор (лакмус или универсальный индикатор). Что происходит с окраской индикатора? Затем этот раствор прокипятите. Что изменилось? Объясните результаты опыта и напишите уравнения реакций.

4 В пробирку налейте 1–2 мл насыщенного раствора гидроксида кальция. В течение 2–3 минут из аппарата Киппа через раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  пропустите диоксид углерода. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. Что происходит при дальнейшем пропускании тока  $\text{CO}_2$  через полученный раствор с осадком? Вновь полученный раствор разделите на две части. В одну пробирку добавьте раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а другую – нагрейте. Объясните происходящие явления. Напишите уравнения реакций.

#### **Опыт 7. Получение карбонатов и изучение их растворимости.**

Возьмите три пробирки и внесите в них по 3–4 капли раствора соли: в первую – хлорида кальция, во вторую – хлорида бария, в третью – нитрата свинца. В каждую пробирку добавьте такой же объем раствора карбоната натрия. Что происходит при этом? К образовавшимся осадкам добавьте несколько капель раствора уксусной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Реакцию образования белого осадка карбоната бария и разложение карбонатов кислотами используют в качественном анализе.

#### **Опыт 8. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия.**

В две хорошо вымытые пробирки налейте по 1 мл воды и 2–3 капли фенолфталеина. Затем в одну пробирку добавьте несколько кристаллов соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а в другую –  $\text{NaHCO}_3$ . В обеих ли пробирках происходит гидролиз при обычной температуре? Каков характер среды в растворах этих солей? Почему гидрокарбонат натрия подвергается гидролизу в меньшей степени? Сделайте вывод о силе угольной кислоты и сравните значения констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням. Вычислите константу гидролиза солей. Составьте уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

### **Опыт 9. Гидролиз карбоната железа(III) и карбоната алюминия**

В пробирку внесите 3–4 капли раствора: а) соли железа (III), б) соли алюминия. В пробирку добавьте 3–5 капель раствора соды. Происходит взаимное усиление гидролиза солей, в результате чего в осадок выпадает гидроксид металла и выделяется газ  $\text{CO}_2$ . Отметьте цвет осадка. Составьте уравнение гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Как можно проверить, что полученные осадки являются гидроксидами данных металлов?

## **6.5 Свойства соединений кремния**

Чтобы изучить свойства кремния и его соединений необходимо провести следующие опыты и сделать соответствующие выводы.

### **Опыт 1. Исследование свойств обычного и кварцевого стекла.**

Небольшие кусочки обычной стеклянной трубки (или палочки) и трубки из кварцевого стекла сильно нагрейте на пламени спиртовки, держа их тигельными щипцами. Как на них влияет нагревание? Нагретые кусочки стекла бросьте в фарфоровую чашку (или стакан) с водой. Что при этом происходит? Маленькие кусочки обычного и кварцевого стекла разотрите в ступке, насыпьте их в отдельные пробирки, добавьте несколько капель дистиллированной воды и 1–2 капли фенолфталеина. В какой пробирке изменилась окраска раствора? Напишите уравнение реакции, обусловившей изменение окраски. Учтите, что кварцевое стекло – это полиоксид кремния  $(\text{SiO}_2)_n$ , а обычное стекло содержит силикат натрия.

### **Опыт 2. Получение кремниевой кислоты (гидрогеля и гидрозоля).**

В две пробирки внесите по 4–5 капель насыщенного раствора силиката натрия. В первую пробирку добавьте примерно такой же объем разбавленной соляной кислоты и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Что наблюдается? Во вторую пробирку с силикатом натрия добавьте 8–10 капель концентрированной соляной кислоты. Выпадает ли осадок гидрогеля  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ? Полученный прозрачный раствор представляет собой коллоидный раствор – золь кремниевой кислоты. Полученный гидрозоль кремниевой кислоты нагрейте на пламени спиртовки. Что происходит? Почему нагревание способствует переходу золя в гель? Напишите уравнение реакции получения кремниевой кислоты.

### **Опыт 3. Свойства кремниевой кислоты.**

В две пробирки налейте по 5–6 капель разбавленного раствора силиката натрия. В первую пробирку по каплям прилейте раствор уксусной кислоты, во вторую – пропускайте диоксид углерода из аппарата Киппа до появления осадка. Какое вещество выпадает в осадок? Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод о силе кремниевой кислоты.

### **Опыт 4. Гидролиз солей кремневой кислоты.**

В пробирку внесите 3–4 капли раствора силиката натрия и 1–2 капли раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Составьте уравнения реакции

гидролиза данной соли в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Во вторую пробирку с раствором силиката натрия добавьте такой же объем раствора хлорида аммония. Какое вещество выпадает в осадок? Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Почему гидролиз протекает до конца? Эта реакция используется в качественном анализе для определения иона  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

### **Опыт 5. Образование малорастворимых солей кремниевой кислоты.**

Налейте в три пробирки по 3–5 капель раствора силиката натрия и добавьте в них такой же объем растворов солей:

а) кальция, никеля, железа (II); б) бария, свинца, кобальта.

Составьте уравнения реакций.

## **7 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ III-A ГРУППЫ**

### **7.1 Общая характеристика неметаллов III-A группы**

По химическим свойствам к неметаллам в третьей группе относится только бор (В). Бор – это бесцветно-серое, красное кристаллическое либо темное аморфное вещество. Известно более 10 аллотропных модификаций бора, образование и взаимные переходы которых определяются температурой, при которой бор получают. Его относительная атомная масса 10,81 а.е.м., температура плавления 2075 °С, температура кипения 3865 °С. Относительная электроотрицательность 2,0, степень окисления –3; 0; +3.

Бор на внешнем энергетическом уровне имеет три электрона –  $2s^2 2p^1$ . В нормальном состоянии атом имеет только один неспаренный  $p$ -электрон, при очень незначительной затрате энергии один из  $s$ -электронов переходит на  $p$ -подуровень. Следовательно, энергетическое состояние возбужденного атома бора можно выразить формулой  $2s^1 2p^2$ .

Бор существует в кристаллической и аморфной форме, которые можно получить действием активных металлов на соединения бора. Кристаллическую модификацию получают нагреванием оксида бора с алюминием:



Аморфную форму – взаимодействием натрия с борной кислотой или по магнийтермическому способу:

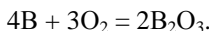


Аморфная форма бора настолько активна, что ее хранят в атмосфере инертного газа. Из-за полупроводниковых свойств бора, которые зависят от степени чистоты вещества, интерес к получению чистого бора не ослабевает

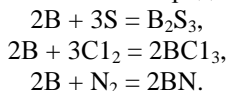
до сих пор. Существует много различных способов получения бора в свободном состоянии. Бор (полупроводниковый) высокой степени чистоты получают термическим разложением бороводородов или галогенидов бора. Например, разложением бромидов бора на танталовой проволоке при 1500 °С: По прочности чистый кристаллический бор не уступает алмазу. По химическим свойствам кристаллический и аморфный бор резко отличаются друг от друга. На кристаллический действует только горячий раствор концентрированных азотной и серной кислот:



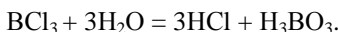
При комнатной температуре он взаимодействует только с фтором. Аморфный бор легко окисляется даже кислородом воздуха:



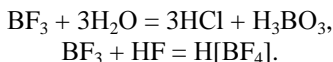
В аморфном состоянии не происходит полного взаимного насыщения связей, т. к. атомы расположены неупорядочено. При температурах выше 400 °С бор взаимодействует с наиболее электроотрицательными элементами, выступая в роли восстановителя: кислородом, серой, хлором и азотом:



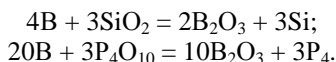
Галогениды бора дымят во влажном воздухе вследствие гидролиза:



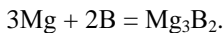
Гидролиз  $\text{BF}_3$  сопровождается образованием сильной одноосновной кислоты  $\text{H}[\text{BF}_4]$ :



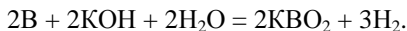
Восстановительные свойства при высоких температурах бор проявляет и при взаимодействии с оксидами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ):



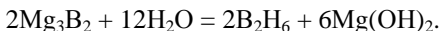
При сплавлении с металлами бор проявляет окислительные свойства, образуя бориды, которые могут быть стехиометрическими ( $\text{Na}_3\text{B}$ ,  $\text{Mg}_3\text{B}_2$ ) и нестехиометрическими ( $\text{TaB}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{AlB}_2$ ) соединениями:



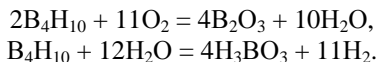
По свойствам бориды напоминают силициды, обладают большой твердостью, жаростойкостью и химической инертностью. Как и кремний бор растворяется в водных растворах щелочей с выделением водорода:



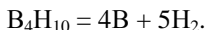
С водородом бор непосредственно не реагирует. Гидриды бора (бораны) получают косвенным путем, при действии на бориды металлов, воды или кислот:



Гидриды бора бесцветны. Легкие гидриды бора являются газами, тяжелые – жидкими или твердыми веществами, более устойчивыми на воздухе. Гидриды бора обладают неприятным запахом и очень ядовиты. По свойствам сходны с силанами – неустойчивы на воздухе, легко воспламеняются с выделением большого количества теплоты и подвергаются гидролизу:



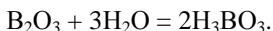
Исследование структуры боранов показало, что связь между атомами бора осуществляется через атомы водорода Н...В...Н, так называемые трехцентровые связи. Они осуществляются одной парой электронов. Такое строение делает эти вещества неустойчивыми, поэтому их используют для получения бора:



Из кислородных соединений бора наибольшее значение имеют оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ , борная кислота и ее соли. Оксид бора получают либо сжиганием бора в кислороде, либо прокаливанием борной кислоты на воздухе:

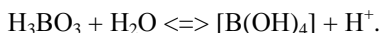


$\text{B}_2\text{O}_3$  – бесцветное кристаллическое вещество, легко переходящее при охлаждении расплава в стеклообразное состояние. Оксид бора имеет ярко выраженные кислотные свойства:

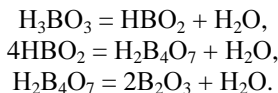


Расплавы метаборатов металлов («перлы буры») имеют разную окраску, что используется в качественном анализе и в геологии.

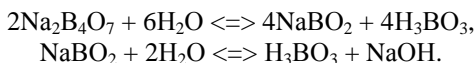
Борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – белое кристаллическое вещество со слоистой структурой. В каждом слое молекулы кислоты связаны между собой водородными связями, а между слоями действуют межмолекулярные силы.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  плохо растворима в воде на холоде, но хорошо растворима в горячей воде, является очень слабой одноосновной кислотой ( $K_d = 5,8 \cdot 10^{10}$ ). В отличие от других кислот, ее кислотные (протолитические) свойства связаны не с отщеплением протонов, а с присоединением ионов  $\text{OH}^-$ :



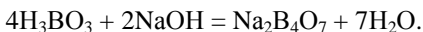
Ортоборную кислоту применяют в качестве антисептического средства. При нагревании она теряет воду и образует (при  $100^\circ\text{C}$ ) метаборную кислоту  $\text{HBO}_2$  и тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (при  $140^\circ\text{C}$ ):



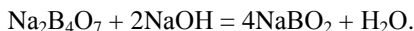
В ряду  $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  устойчивость кислот уменьшается, а устойчивость солей растет. Водный раствор тетрабората натрия (буры) имеет сильно щелочную реакцию вследствие гидролиза, протекающего ступенчато:



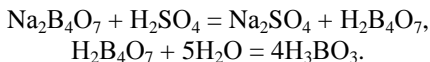
Буру используют как антисептик. Образующиеся при гидролизе буры щелочь и кислота вызывают свертывание белков микробных клеток. При взаимодействии борной кислоты с гидроксидом натрия образуется не ортоборат натрия, а, в зависимости от количества щелочи, тетраборат или метаборат натрия:



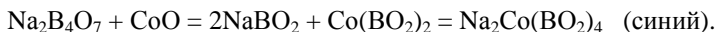
В избытке щелочи тетраборат натрия превращается в метаборат натрия:



При подкислении растворов данных солей выделяется ортоборная кислота:



Из солей борных кислот наибольшее практическое значение имеет тетраборат натрия или бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Обычно эта соль из водных растворов выделяется в виде больших бесцветных кристаллов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании бура теряет кристаллизационную воду, а затем плавится, образуя прозрачную стекловидную массу. В расплавленном состоянии бура взаимодействует с оксидами разных металлов, образуя при этом окрашенные двойные соли метаборатов:



Это свойство буры используется при пайке металлов для очистки их поверхности от оксидного слоя и в аналитической химии для открытия некоторых металлов. Со спиртами  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или  $\text{B}(\text{OH})_3$  дает в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  легко летучие эфиры, окрашивающие пламя в зеленый цвет. Этим пользуются для качественного определения борсодержащих веществ. Соединяясь с другими неметаллами бор образует соединения удивительные по своим свойствам. Карбид углерода  $\text{B}_4\text{C}_3$  – тугоплавкое кристаллическое вещество с очень высокой твердостью, не уступающей алмазу. Кроме того, карбид углерода устойчив по отношению к кислотам и хлору, поэтому его используют для изготовления деталей и инструментов, работающих при высоких температурах в агрессивных средах.

Устойчивость бора к высоким температурам передается и полупроводникам, содержащим бор (PВ, AsВ), которые могут работать при высоких температурах длительное время. Буру используют при изготовлении глазури на фарфоровых и фаянсовых изделиях, в производстве высококачественных стекол, огнеупорных эмалевых красок, мыла и синтетических моющих средств, при дублении кож и пропитки древесины. Буру и борную кислоту применяют и в качестве дезинфицирующего средства.

## 7.2 Свойства бора и его соединений

Чтобы познакомиться с химическими свойствами бора и его соединений необходимо провести опыты и сделать соответствующие выводы.

### Опыт 1. Получение ортоборной кислоты.

К 5–6 каплям насыщенного раствора буры добавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Охладите пробирку под краном в струе воды и отметьте образование кристаллов борной кислоты. Напишите уравнение реакции. Из пробирки слейте в раковину большую часть раствора, а к оставшимся на дне кристаллам  $\text{H}_3\text{BO}_3$  добавьте дистиллированной воды. Проверьте растворимость ортоборной кислоты при комнатной температуре и при нагревании.



## **Опыт 2. Кислотные свойства ортоборной кислоты.**

В пробирке растворите несколько кристаллов ортоборной кислоты. С помощью индикатора определите характер среды и значение pH в полученном растворе борной кислоты. Сильным или слабым электролитом является борная кислота? Напишите уравнение диссоциации  $H_3BO_3$ . В пробирку с растворенной ортоборной кислотой внесите кусочек магния. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

## **Опыт 3. Получение оксида бора (борного ангидрида).**

Металлическую пластинку (железную или алюминиевую) закрепите в зажиме штатива. На край пластинки положите немного борной кислоты. С помощью спиртовки нагрейте пластинку до обезвоживания ортоборной кислоты и прекращения вспучивания массы. Полученный стекловидный расплав подденьте стеклянной палочкой и потяните. Обратите внимание на вязкость борного ангидрида. Пластинку с оксидом бора охладите, перенесите оксид в пробирку и растворите в небольшом количестве воды. Определите характер среды в полученном растворе. Напишите уравнение разложения ортоборной кислоты и уравнение реакции взаимодействия оксида бора с водой. Отметьте вид и свойства оксида бора.

## **Опыт 4. Вытеснение летучей кислоты менее летучей кислотой.**

Смешайте примерно по 1 г ортоборной кислоты и хлорида натрия. Смесь поместите в пробирку. Пробирку закрепите в штативе и нагрейте. К отверстию пробирки поднесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака. Объясните происходящее явление. Составьте уравнение реакции вытеснения борной кислотой более летучей кислоты из ее соли.

## **Опыт 5. Гидролиз тетрабората натрия (буры).**

Налейте в пробирку несколько капель раствора буры и 1–2 капли фенофталеина. Что происходит? Напишите уравнение реакции ступенчатого гидролиза соли, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется ортоборная кислота и метаборат натрия, а второй ступени – ортоборная кислота и гидроксид натрия.

## **Опыт 6. Взаимодействие буры с солями.**

1 В две пробирки внесите по 4–5 капель насыщенного раствора буры. Затем в одну пробирку добавьте 3 капли раствора соли бария, а в другую – соли серебра. Отметьте цвета выпавших осадков. Составьте уравнения реакций, учитывая, что образуются метабораты бария и серебра.

2 В две пробирки внесите по 4–5 капель насыщенного раствора буры. Затем в одну пробирку добавьте 3 капли раствора соли меди, а в другую – соли алюминия. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в реакциях участвует вода и получается ортоборная кислота, а выпавшие осадки представляют собой или метаборат гидроксомеди, или гидроксид алюминия. Почему в данном случае не образуются средние соли?

### **Опыт 7. Получение окрашенных перлов буры.**

Нагрейте в пламени спиртовки платиновую проволочку с ушком на конце и захватите ею кристаллик буры. Снова нагрейте проволочку с кристалликом буры до сплавления его в прозрачную массу. Полученную массу (перл) слегка охладите и внесите в раствор сульфата хрома (или кобальта). Затем снова нагрейте проволочку в пламени горелки до получения однородной стекловидной массы. Охладите перл и отметьте его окраску. Составьте уравнение реакции. После опыта платиновую проволочку следует очистить. Для этого раздробите перл, промойте проволочку в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки.

## **8 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

### **8.1 Характеристика аналитических реакций, условия и способы их выполнения**

Физические методы анализа основаны на изучении механических, тепловых, электромагнитных, ядерных или оптических свойств исследуемого объекта. Из этих методов наибольшее распространение получили радиометрический анализ, связанный с изменением скорости распада неустойчивых (радиоактивных) атомных ядер; активационный анализ, основанный на возникновении искусственной радиоактивности при облучении исследуемого вещества потоком нейтронов, протонов или других микрочастиц; спектральный анализ, в основе которого лежит связь между положением химического элемента в периодической системе и характером светового излучения его возбужденных атомов; люминесцентный анализ, при котором наблюдают люминесценцию вещества под действием ультрафиолетовых лучей. Физические методы анализа позволяют определять состав исследуемого объекта, не прибегая к химическим реакциям. Большинство этих методов отличается высокой чувствительностью и быстротой выполнения, но для их осуществления требуется наличие сложной аппаратуры.

Химические методы анализа связаны с превращением исследуемого вещества в другое соединение, обладающее такими свойствами, с помощью которых можно установить образование этого соединения или измерить его количество. Химический процесс, проводимый с целью получения нового соединения, называется аналитической реакцией, а вещество, вызывающее аналитическую реакцию, – реагентом.

Физико-химические методы анализа занимают промежуточное положение между химическими и физическими методами. Они основаны на физико-химических изменениях, происходящих в результате контролируемой аналитической реакции. Такими изменениями могут, например, быть появление окраски, помутнение раствора, резкое возрастание его электропроводности. Физико-химические и физические методы анализа имеют много общего, поэтому их часто объединяют под общим названием «инструментальные методы».

### **Макро-, микро- и полумикрометоды химического анализа**

В зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора, взятого для анализа, и техники выполнения отдельных операций различают макро-, микро- и полумикрометоды анализа (таблица 8.1).

**Таблица 8.1 – Области применения макро-, полумикро- и микрометода анализа**

Метод анализа	Количество анализируемого вещества, г	Объем анализируемого раствора, мл
Макро-	> 0,5	> 10
Полумикро-	0,05–0,5	1–10
Микро-	$10^{-3}$ – $10^{-6}$	$10^{-1}$ – $10^{-4}$

Для выполнения анализа макрометодом требуется 20–30 мл раствора, содержащего 1–10 г исследуемого вещества. Отдельные реакции выполняют в пробирках, химических стаканах или колбах; образующиеся осадки отделяют фильтрованием через бумажные или пористые стеклянные фильтры.

Для проведения микроанализа необходимо в  $10^3$ – $10^7$  раз меньше исследуемого вещества, чем при макроанализе. Применяемая посуда и приборы имеют небольшие размеры, а в некоторых случаях – специальную конструкцию. Количественное определение веществ осуществляют с помощью инструментальных методов, а отдельные реакции выполняют капельным или микрокристаллическим способами.

В капельном анализе применяются реакции, сопровождающиеся изменением окраски раствора или образованием цветных осадков. Их проводят на полосках фильтровальной бумаги, а также на специальной фарфоровой пластинке с углублениями.

Микрокристаллические реакции выполняют на предметном стекле. О присутствии соответствующих элементов или ионов судят по форме образующихся кристаллов, рассматривая их под микроскопом.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Для его проведения требуется 1–10 мл раствора, содержащего 50–500 мг исследуемого вещества. Все операции осуществляют при помощи специальных приемов и аппаратуры. Например, реакции осаждения выполняют в маленьких конических пробирках емкостью 2–4 мл, в суженном кончике которых легко можно рассмотреть малое количество осадка. Для отделения осадка от жидкости используют центрифугирование.

Анализ веществ микро- или полумикрометодом имеет ряд преимуществ: расход реагентов уменьшается во много раз; воздух лабораторного помещения не так сильно загрязняется вредными газами и парами.

В последнее время все большее распространение получает ультрамикрометод химического анализа, позволяющий работать с еще меньшими количествами веществ, чем при микроанализе.

Задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или образуемых ими ионов, входящих в состав определенного вещества или смеси веществ. Качественный анализ проводят с помощью химических реакций, сопровождающихся заметными внешними изменениями, например, выделением газа, изменением окраски, образованием или растворением осадка. Физические методы для этой цели используют редко. Испытания на вкус, за редким исключением – на запах, а также реакции, сопровождающиеся взрывом и образованием пламени, в качественном анализе не применяют.

#### *Анализ мокрым и сухим путем*

Качественный химический анализ можно выполнять различными способами. В лабораторных условиях обычно применяют анализ мокрым путем, основанный на реакциях, протекающих в растворе. В качестве растворителей исследуемого вещества используют дистиллированную воду, уксусную или минеральные кислоты, растворы аммиака и щелочей.

Реакции, проводимые в растворе, протекают, как правило, между ионами, поэтому при анализе мокрым путем обнаруживают не элементы, а соответствующие ионы. Каждый из образуемых элементов ионов характеризуется своими аналитическими реакциями.

Анализ сухим путем проводят без перевода исследуемого твердого вещества в раствор. Этот способ анализа играет обычно вспомогательную роль и применяется для предварительных испытаний. Его осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, возгонка, получение окрашенных «перлов» и металлических «корольков».

Проба на окрашивание пламени основана на том, что летучие соединения некоторых элементов окрашивают бесцветное пламя в определенный цвет (таблица 8.2).

Окрашенные перлы готовят сплавлением исследуемого вещества с тетраборатом натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или с «фосфорной солью» состава  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Окраска перла указывает на присутствие того или иного элемента. Хром, например, окрашивает перл тетрабората натрия в зеленый цвет, кобальт – в синий, марганец – в фиолетовый.

**Таблица 8.2 – Окрашивание пламени летучими соединениями некоторых элементов**

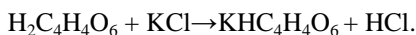
Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Натрий	Желтый	Стронций	Карминово-красный
Калий	Фиолетовый	Барий	Желтовато-зеленый
Рубидий	Темно-красный	Медь, бор	Ярко-зеленый
Цезий	Небесно-голубой	Свинец	Бледно-голубой
Кальций	Кирпично-красный	Мышьяк	
Кальций	Кирпично-красный	Сурьма	

Металлические корольки получают при прокаливании анализируемого соединения на древесном угле в окислительной или восстановительной части пламени паяльной трубки. По их внешнему виду также можно судить о составе вещества.

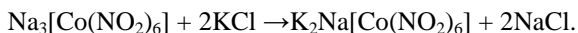
При анализе сухим путем часто применяется метод растирания испытуемого твердого вещества с твердым реагентом. По характерной окраске продуктов реакции судят о присутствии в пробе соответствующих элементов или ионов.

### *Характеристика аналитических реакций*

Чтобы химическую реакцию можно было применить в качественном анализе, она должна отвечать некоторым требованиям, главными из которых являются высокая чувствительность, избирательность, быстрота протекания и простота выполнения. Реакция называется чувствительной, если она позволяет обнаружить очень малые количества элемента. Чувствительность различных аналитических реакций отличается друг от друга. Например, при добавлении винной кислоты к концентрированному раствору хлорида калия выпадает белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



Если раствор соли калия разбавлять, то наступит момент, когда осадок перестанет образовываться. Однако при действии на этот же разбавленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия выпадают желтые кристаллы смешанной соли:



Это доказывает, что реакция обнаружения ионов  $\text{K}^+$  с помощью  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  более чувствительна. Особо чувствительными являются реакции окрашивания пламени, микрокристаллоскопические и некоторые цветные реакции.

Количественно чувствительность аналитических реакций можно охарактеризовать величиной открываемого минимума  $m$  и предельным разбавлением  $1/G$ . Открываемым минимумом называют ту наименьшую массу вещества, которая может быть обнаружена в пробе с помощью данной реакции. Поскольку численное значение открываемого минимума очень мало, его выражают в миллионных долях грамма – микрограммах (мкг).

Предельным разбавлением называется отношение массы содержащихся в растворе атомов элемента или ионов ко всей массе растворителя. Например, предельное разбавление 1:40000 означает, что данная аналитическая реакция позволяет обнаруживать 1 мас. ч. элемента в 40000 мас. ч. раство-

рителя. В случае разбавленных водных растворов масса растворителя (г) численно равна объему раствора (мл).

Предельное разбавление и открываемый минимум связаны между собой уравнением:

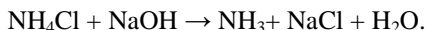
$$m = \frac{1}{G} V \cdot 10^6,$$

где  $V$  – объем анализируемого водного раствора (мл).

В качественном анализе находят применение те химические реакции, для которых открываемый минимум находится в пределах от 50 до 0,001 мкг, а предельное разбавление – от 1:1000 до 1:50000000. Известны и более чувствительные реакции.

Вторым требованием, предъявляемым к аналитической реакции, является ее избирательность, т. е. способность протекать примерно одинаково лишь с ограниченным числом ионов. Например, пероксид водорода  $H_2O_2$  в сернокислом растворе образует окрашенные растворимые соединения только с четырьмя элементами: титаном (IV), ванадием (V), молибденом (VI) и хромом (VI).

Аналитическая реакция, позволяющая обнаруживать один ион в присутствии любых других ионов, называется специфической. Примером такой реакции может служить взаимодействие солей аммония со щелочами при нагревании:



Выделяющийся аммиак легко распознать по его характерному запаху или по изменению окраски влажной лакмусовой бумажки.

Специфических реакций известно очень мало. Поэтому на практике обнаружение ионов стараются проводить в таких условиях, при которых избирательная реакция становится специфической. Для устранения мешающего влияния посторонних веществ их удаляют из раствора, переводят в устойчивые комплексные соединения или изменяют степень окисления элементов.

#### ***Условия выполнения аналитических реакций***

При выполнении аналитических реакций необходимо соблюдать определенные условия, важнейшими из которых являются: pH среды, концентрация обнаруживаемого и посторонних ионов, температура.

От состава среды может полностью зависеть возможность протекания аналитической реакции. Так, например, обнаружение ионов  $Fe^{3+}$  с помощью роданида аммония возможно только в слабокислом растворе. С увеличением кислотности чувствительность реакции понижается, а в щелочной среде красный роданид железа (III) не образуется, т. к. выпадает бурый осадок  $Fe(OH)_3$ . Из аммиачного раствора нитрата серебра действием NaCl не удастся осадить хлорид серебра.

Чувствительность некоторых реакций повышается в присутствии смешивающихся с водой органических растворителей (ацетон, этанол и др.). Это объясняется дегидратацией ионов металлов, уменьшением степени диссоциации комплексных соединений и понижением растворимости малорастворимых веществ.

Нагревание может как увеличивать, так и уменьшать чувствительность аналитической реакции в зависимости от того, куда смещается равновесие – в сторону образования продуктов реакции или в сторону их разложения. В случае процессов осаждения нагревание обычно повышает растворимость осадков, уменьшая тем самым чувствительность.

Присутствие в растворе посторонних ионов, даже если они и не взаимодействуют с прибавляемым реагентом, обычно также снижает чувствительность аналитической реакции. С возрастанием концентрации мешающее влияние усиливается и при некотором отношении концентраций обнаруживаемого и посторонних ионов реакция становится ненадежной.

#### ***Маскирование мешающих ионов***

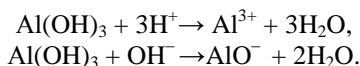
Устранение мешающего влияния посторонних ионов с помощью комплексообразования называется маскированием. В качестве маскирующих неорганических веществ обычно применяют фториды и фосфаты щелочных металлов и аммония. Из органических соединений маскирующим действием обладают винная, лимонная, щавелевая и некоторые другие кислоты.

Для маскирования ионов широкое применение нашли органические реагенты, известные под общим названием «комплексоны». Так, например, один из реагентов этого класса – комплексон III – образует при различных значениях pH раствора устойчивые комплексные соединения практически со всеми двух-, трех- и четырехзарядными катионами.

Маскирование широко используется в качественном анализе.

#### ***Буферные растворы***

Некоторые аналитические реакции протекают при определенном значении pH. Например, осаждение гидроксида алюминия наиболее полно происходит из растворов с pH = 6. Отклонение от этого значения увеличивает количество остающихся в растворе ионов алюминия. В присутствии избытка сильной кислоты или щелочи осадок  $Al(OH)_3$  не выпадает:



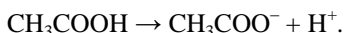
Аналитические реакции, выполнение которых требует поддержания определенного значения pH, проводят в буферных растворах, содержащих смесь слабого основания или слабой кислоты с их солью ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ,  $CH_3COOH + CH_3COONa$ ), смесь средних и кислых солей ( $Na_3PO_4 + NaH_2PO_4$ ) или просто кислые соли ( $NaHCO_3$ ,  $NaH_2PO_4$ ). При разведении и добавлении небольших количеств кислот и щелочей pH таких растворов практически не

меняется. Рассмотрим причину этого явления на примере ацетатной буферной смеси: 0,1М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,1М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

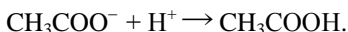
Ацетат натрия – сильный электролит; в разбавленном водном растворе он полностью распадается на ионы:



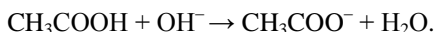
Степень диссоциации уксусной кислоты невысока; основное количество находится в виде нейтральных молекул:



При добавлении небольшого количества сильной кислоты ацетат-ионы соли связывают ионы  $\text{H}^+$  в молекулы уксусной кислоты:



Величина pH буферного раствора при этом практически не меняется. Добавление щелочи тоже не приводит к существенному изменению концентрации ионов водорода вследствие протекания реакции:



В качественном анализе наиболее часто используют буферные растворы с pH 3,7–9,3 (таблица 8.3).

В таких растворах проводят осаждение и разделение гидроксидов, сульфидов и карбонатов многих металлов. Определенная концентрация ионов водорода необходима также для протекания некоторых окислительно-восстановительных реакций.

Таблица 8.3 – Буферные растворы

Название буферного раствора	Состав буферного раствора	pH
Формиатный	0,1М раствор муравьиной кислоты + 0,1М раствор формиата натрия (1:1)	3,7
Ацетатный	0,1М раствор уксусной кислоты + 0,1М раствор ацетата натрия (1:1)	4,7
Фосфатный	0,1М раствор гидрофосфата натрия + 0,1М раствор дигидрофосфата калия (1:1)	6,8
Аммонийный	0,1М раствор гидроксида аммония + 0,1М раствор хлорида аммония (1:1)	9,3



## 8.2 Основы системного анализа

С помощью специфических реакций ионы можно обнаруживать дробным методом, т. е. непосредственно в отдельных порциях анализируемого раствора, независимо от присутствия любых других веществ. Дробный анализ не требует много времени и применяется в тех случаях, когда нужно быстро определить небольшое число ионов в смеси, состав которой приблизительно известен. Порядок обнаружения отдельных ионов не имеет при этом никакого значения.

Если специфические реакции отсутствуют, то обнаружение ионов дробным методом становится невозможным. В этом случае, прежде чем обнаруживать тот или иной ион, необходимо отделить мешающие компоненты. Определенная, заранее разработанная и рациональная последовательность в разделении и обнаружении ионов называется *систематическим ходом* анализа. При систематическом анализе ионы выделяют из сложной смеси отдельными группами, основываясь на сходстве или различии их свойств по отношению к действию определенных реагентов. Разделение проводят в заранее установленной последовательности, используя одну большую порцию анализируемого раствора.

Применение групповых реагентов позволяет сложную задачу качественного анализа разложить на ряд более простых. Кроме этого, если какой-либо групповой реагент не взаимодействует с анализируемым раствором, то в этом случае отпадает необходимость проводить обнаружение отдельных ионов данной группы. Таким образом, экономят время.

Отношение ионов к действию определенных групповых реагентов может быть положено в основу аналитической классификации ионов. При этом учитывают также свойства растворимых и нерастворимых продуктов реакции: их окраску, отношение к кислотам и щелочам, способность к образованию комплексных соединений. Любая аналитическая классификация ионов тесно связана с периодической системой химических элементов Д. И. Менделеева. Поведение иона в растворе зависит, прежде всего, от свойств элемента, который входит в его состав, – от электронной структуры и радиуса атомов этого элемента, его электроотрицательности. Зная положение элемента в периодической системе, легко охарактеризовать соответствующие ионы, их отношение к действию реагентов и свойства образующихся соединений: окислительно-восстановительную способность, растворимость в воде, кислотах и щелочах, степень электролитической диссоциации.

Для разделения ионов на группы применяют разные методы, например, осаждение в виде малорастворимых соединений, вытеснение одних металлов другими согласно электрохимическому ряду напряжений, извлечение несмешивающимися с водой органическими растворителями (экстракция).

### ***Сероводородный метод классификации катионов***

Сероводородный метод качественного анализа основан на образовании нерастворимых сульфидов при взаимодействии катионов с сероводородной

кислотой или сульфидом аммония. В этом методе все катионы разбиваются на пять аналитических групп последовательным действием четырех групповых реагентов: хлороводородной кислоты, сероводородной кислоты, сульфида аммония и карбоната аммония (таблица 8.4)

Первую группу составляют катионы, хлориды которых малорастворимы в воде и разбавленных кислотах.

Вторая группа объединяет катионы, которые не осаждаются разбавленным раствором хлороводородной кислоты, но могут быть осаждены сероводородом из 0,3М HCl.

Катионы третьей группы осаждаются сульфидом аммония и аммиачного буферного раствора в виде сульфидов и гидроксидов.

Четвертая группа содержит катионы, осаждаемые карбонатом аммония из аммиачного буферного раствора. Хлориды, сульфиды и гидроксиды катионов этой группы достаточно хорошо растворимы в воде.

**Таблица 8.4 – Сероводородный метод аналитической классификации катионов**

Группа	Групповой реагент	Катионы	Результат действия группового реагента
Первая	2М HCl	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Осадок: AgCl, PbCl <sub>2</sub>
Вторая	H <sub>2</sub> S в 0,3М растворе HCl	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn (IV)	Осадок: PbS, CuS, SnS, SnS <sub>2</sub>
Третья	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S в аммиачном буферном растворе	Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Осадок: ZnS, MnS, NiS, CoS, FeS, Cr(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>
Четвертая	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в присутствии NH <sub>4</sub> Cl и NH <sub>4</sub> OH	Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	Осадок: CaCO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>
Пятая	Отсутствует	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	—

Катионы пятой аналитической группы не имеют группового реагента. Их хлориды, сульфиды, гидроксиды и карбонаты хорошо растворимы в воде или в водных растворах хлорида аммония.

В настоящее время сероводородный метод качественного анализа широко используется в практике аналитических лабораторий различных стран. Но, поскольку сероводород ядовит, работа с ним требует специально оборудованного изолированного помещения, снабженного мощной вентиляцией. В лабораториях, не располагающих необходимым оборудованием, пользоваться сероводородным методом не рекомендуется.

#### ***Кисотно-щелочной метод классификации катионов***

В основе кислотно-щелочного метода качественного анализа лежит отношение катионов к важнейшим неорганическим соединениям – кислотам и щелочам (таблица 8.5).

Таблица 8.5 – Аналитическая классификация катионов по кислотно-щелочному методу

Группа	Групповой реагент	Катионы	Результат действия группового реагента
Первая	2М HCl	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Осадок: AgCl, PbCl <sub>2</sub>
Вторая	1М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	Осадок: PbSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub>
Третья	2М NaOH	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Раствор: AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ZnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Четвертая	Концентрированный раствор аммиака	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Осадок: Fe(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Mn(OH) <sub>2</sub>
Пятая	Концентрированный раствор аммиака	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Раствор: Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> , Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
Шестая	Отсутствует	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	–

Классификация катионов проводится по следующим признакам: растворимость хлоридов, сульфатов и гидроксидов, основной или амфотерный характер гидроксидов, способность к образованию прочных комплексных соединений – аммиакатов. Все катионы делят на шесть аналитических групп с помощью четырех реагентов: 2М HCl, 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2М NaOH и концентрированного раствора аммиака.

Первую группу составляют катионы, хлориды которых нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Для снижения растворимости хлорида свинца к анализируемому раствору добавляют этанол C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Катионы второй группы осаждаются разбавленным раствором серной кислоты в виде малорастворимых сульфатов. Чтобы понизить растворимость сульфата кальция к раствору добавляют C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Катионы третьей аналитической группы образуют амфотерные гидроксиды. При действии избытка щелочи они переходят в раствор.

Четвертая группа содержит катионы, осаждаемые раствором аммиака в виде неамфотерных гидроксидов.

Катионы пятой группы в аммиачной среде образуют растворимые комплексные соединения – аммиакаты.

Шестая группа включает катионы, не имеющие общего группового реагента.

Схема разделения катионов кислотно-щелочным методом качественного анализа обладает некоторыми преимуществами по сравнению с сероводородной классификацией и находит в настоящее время все большее применение в учебных лабораториях вузов, сузов и средних школ.

### **Классификация анионов**

Качественный анализ анионов проводят в основном дробным методом с использованием специфических и высокоизбирательных реакций. Групповые реагенты применяют только в самом начале анализа с целью установить наличие или отсутствие той или иной группы анионов. По наиболее распро-

страненной классификации все анионы разделяются на три группы действием двух реагентов – хлорида бария и нитрата серебра (таблица 8.6).

**Таблица 8.6 – Классификация анионов, основанная на различной растворимости солей бария и серебра**

Группа	Групповой реагент	Анионы	Результат действия группового реагента
Первая	Нейтральный или слабощелочной раствор $\text{BaCl}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Осадок: $\text{BaSO}_4$ , $\text{BaSO}_3$
Вторая	Азотнокислый раствор $\text{AgNO}_3$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Осадок: $\text{AgCl}$ , $\text{AgBr}$
Третья	Отсутствует	$\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{MnO}_4^-$	–

Анионы первой аналитической группы осаждаются хлоридом бария из нейтральных или слабощелочных растворов в виде соответствующих солей бария. За исключением  $\text{BaSO}_4$ , все остальные осадки растворимы в минеральных кислотах.

Ко второй группе относятся анионы, соли серебра которых нерастворимы в воде и разбавленных кислотах.

Анионы, не имеющие группового реагента, составляют третью группу.

Менее широкое распространение получила аналитическая классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах (таблица 8.7).

**Таблица 8.7 – Отношение анионов к действию окислителей и восстановителей**

Группа	Групповой реагент	Анионы	Результат действия группового реагента
Первая	1М раствор иодида калия, 1М по $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{MnO}_4^-$	Выделение йода
Вторая	0,1М подкисленный раствор перманганата калия	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	Обесцвечивание раствора $\text{KMnO}_4$
Третья	Отсутствует	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{F}^-$	–

### **Реактивы, аппаратура и техника проведения качественного полумикроанализа**

#### **Реактивы**

Правильность результатов химического анализа зависит не только от выбора аналитических реакций и условий их выполнения, но и от чистоты реактивов. В соответствии с содержанием примесей реактивы делятся на следующие пять категорий: особой чистоты (ос. ч.), химически чистые (х. ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), чистые (ч.) и технические (техн.).

Абсолютно чистых реактивов не существует, но содержание присутствующих в них посторонних веществ может быть незначительным и практически не отражаться на результатах анализа. В аналитических лабораториях обычно применяют реактивы квалификации ч. д. а. или х. ч.

Следует, однако, иметь в виду, что вещества высокой степени чистоты могут быть загрязнены при их расфасовке или хранении в неплотно упакованной таре. Например, гидроксид натрия часто содержит примесь карбоната натрия вследствие поглощения оксида углерода (IV) из воздуха. В оксиде фосфора (V) иногда присутствует смесь фосфорных кислот.

Многие реактивы – пероксид водорода  $H_2O_2$ , иодид калия, сульфат железа (II), нитрат серебра и др. – со временем самопроизвольно разлагаются или окисляются кислородом воздуха. Изменению их состава способствуют повышенная температура, действие прямых солнечных лучей и паров воды. Особенно быстро происходит разложение большинства органических реактивов, которые поэтому необходимо хранить в склянках из стекла оранжевого цвета.

Источником загрязнения растворов может быть лабораторная посуда, изготавливаемая обычно из стекла. Стекло частично растворимо в воде; из него в раствор переходят силикаты натрия и калия, а также бор, кальций и железо. Особенно сильно разъедают стекло щелочные растворы, которые, исходя из этого, лучше сохранять в полиэтиленовой посуде. При хранении реактивов в посуде из фарфора также возможно загрязнение, т. к. глазурь, покрывающая эти изделия, содержит свинец и другие тяжелые металлы.

Необходимо придерживаться определенных правил пользования реактивами. Наружные стенки реактивной тары следует регулярно протирать чистой влажной тряпкой для удаления белого налета солей аммония. Нельзя открывать одновременно несколько банок с различными веществами, т. к. легко можно спутать крышки от них и тем самым загрязнить реактивы. Твердое вещество нужно брать из банки с помощью фарфоровой ложки или шпателя. Просыпавшийся реактив нельзя помещать обратно в банку; его следует собрать в отдельную посуду и в дальнейшем использовать как технический. Жидкие реактивы – кислоты, растворы щелочей и солей – переливают с использованием чистой сухой стеклянной воронки, которую затем тщательно ополаскивают дистиллированной водой.

#### *Дистиллированная вода*

В обычной водопроводной воде всегда присутствуют соли натрия, магния, кальция, калия, железа, аммония в виде гидрокарбонатов, силикатов, сульфатов, хлоридов, нитратов, фторидов, а также другие примеси. Поэтому ее нельзя использовать для приготовления растворов, применяемых в качественном и количественном анализе. Водопроводную воду очищают от примесей перегонкой. Для этой цели сконструированы специальные перегонные аппараты (дистилляторы) различной производительности.

В лаборатории дистиллированную воду держат в стеклянной бутылки с тубусом, которую помещают на специальную полку над раковиной. Тубус закрывают резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой, на которую надет резиновый шланг с пружинным зажимом Мора. В верхнее горло бутылки вставляют пробку с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью для поглощения оксида углерода (IV).

#### *Газовые горелки*

В химических лабораториях имеются два типа газовых горелок: горелки Бунзена и горелки Теклю. В горелках Бунзена воздух поступает в трубку-смеситель через боковое отверстие, размер которого регулируют вращением специальной обоймы, также снабженной отверстием. Чем полнее эти отверстия совмещаются, тем больше приток воздуха. В горелках Теклю подача воздуха происходит через зазор между конусом горелки и навинчивающимся диском. Газ в горелки этих двух типов подается по резиновым шлангам непосредственно из газовой сети через отводной кран.

Чтобы зажечь горелку, вначале закрывают отверстие (зазор), через которое поступает воздух. Затем открывают кран газовой сети и поджигают выходящий из трубки-смесителя газ. Отвинчивая диск или поворачивая обойму, добиваются такой подачи воздуха, чтобы пламя не было коптящим. Гасить горелку можно только закрывая кран газовой сети.

Часто случается, что при избытке воздуха в трубку-смеситель «проскакивает» пламя. Это означает, что сгорание газа происходит не только на выходе из трубки, но и внутри нее. При таком «проскоке» нужно немедленно закрыть кран газовой сети, дать горелке остыть, уменьшить подачу воздуха и вновь зажечь горелку.

#### *Техника проведения отдельных операций качественного полумикроанализа*

Для большинства операций качественного полумикроанализа пригодны обычные цилиндрические или конические пробирки емкостью около 15 мл. Однако более удобны специальные пробирки для полумикроанализа. Они сделаны из термически стойкого стекла и вмещают 3–5 мл жидкости. При выполнении опыта пробирку нельзя заполнять более чем на 1/3 ее объема. Перемешивание раствора в пробирке следует проводить легким постукиванием по ее нижней части или с помощью тонкой стеклянной палочки. Нагревать жидкость в пробирке нужно на водяной бане.

Выпаривание растворов проводят в маленьких фарфоровых чашках, помещенных на водяную баню. Прокаливание исследуемых веществ проводят в фарфоровых тиглях на электроплите с закрытой спиралью. Прокаливание растворов кислот, как и выпаривание, выполняют в вытяжном шкафу. Горячие тигли и чашки берут и переносят при помощи специальных щипцов.

Реакции обнаружения отдельных ионов, сопровождающиеся образованием окрашенных веществ, проводят на специальной фарфоровой пластинке с углублениями. На белом или светло-сером фоне окраска выступает очень от-

четливо. Кроме того, на капельной пластинке можно выполнить несколько аналитических реакций.

Многие элементы можно обнаруживать, наблюдая за окраской пламени, в котором находится исследуемое вещество. Для внесения вещества в пламя применяют платиновую или никромовую проволоку, впаянную в стеклянную палочку. Перед проведением каждой реакции проволоку нужно тщательно очищать многократным промыванием концентрированной хлороводородной кислотой с последующим прокаливанием в пламени. Чистая платиновая или никромовая проволока не должна изменять окраску пламени.

Микрокристаллические реакции проводят на предметном стекле (прямоугольной стеклянной пластине размером 25:75 мм). Продукт реакции – кристаллы той или иной формы – рассматривают под микроскопом без покровного стекла. Для получения кристаллов правильной формы осаждение следует вести из разбавленных растворов. Медленнее всего кристаллы растут, когда одно из реагирующих веществ находится в твердом виде. Если же необходимо смешать два раствора, то поступают следующим образом: поместив капли двух растворов друг около друга, соединяют их при помощи тонкой стеклянной палочки, чтобы растворенные вещества могли медленно диффундировать из одной капли в другую.

#### *Общие правила работы в химической лаборатории*

В химической лаборатории необходимо соблюдать чистоту и порядок. Нельзя бросать в раковину бумагу и битое стекло, сливать в нее растворы кислот, щелочей и солей тяжелых металлов. Сухой мусор собирают в ведра, а жидкие отходы – в специальные банки на столах. Посуду необходимо мыть сразу после выполнения всех опытов. Все наблюдения и выводы нужно записывать в лабораторный журнал.

Прежде чем начинать опыт, познакомьтесь со свойствами реагентов и продуктов реакции; в точности соблюдайте все указания преподавателя. Исследуемые вещества нельзя пробовать на вкус. Нюхать выделяющиеся газы нужно очень осторожно, не делая глубоких вдохов. Работы, связанные с выделением ядовитых и вредных паров и газов, необходимо проводить в вытяжном шкафу, соблюдая все правила предосторожности.

Пробирку с раствором следует по возможности нагревать кипящей водой. При необходимости нагревания пробирки на голем пламени ее нужно непрерывно передвигать, не допуская сильного вскипания жидкости. Отверстие пробирки должно быть всегда направлено в сторону от себя и товарищей.

Большую опасность представляют щелочи и концентрированные растворы минеральных кислот. В случае, если кислота прольется на пол, ее нужно немедленно засыпать песком, собрать его (надеть резиновые перчатки) и вынести из помещения, а облитое место несколько раз протереть тряпкой, смоченной раствором соды. Кусочки щелочи берут пинцетом. Растворение

едких щелочей проводят в фарфоровой посуде, т. к. при этом выделяется большое количество теплоты, и стеклянная посуда может лопнуть.

Работая в химической лаборатории, необходимо строго соблюдать правила пожарной безопасности: правильно зажигать и гасить газовые горелки и спиртовки, не нагревать горючие и легковоспламеняющиеся вещества на голом пламени и на электроплитке с открытой спиралью.

Обо всех происшествиях в лаборатории нужно немедленно сообщать преподавателю или лаборанту.

#### *Правила использования химической посуды*

При проведении химического анализа особое внимание следует уделять чистоте применяемой посуды. Примеси могут полностью исказить ход аналитической реакции и привести к неверным выводам относительно состава исследуемого вещества.

Химическую посуду вначале моют водопроводной водой с применением ершей. Иногда используют опилки, кусочки бумаги, измельченную яичную скорлупу. Если приставшие к стенкам твердые частицы удалить таким образом не удастся, то применяют специальные моющие растворы. Сильно загрязненную посуду моют с применением концентрированных кислот и щелочей, сильных окислителей и восстановителей.

Тщательно вымытую посуду ополаскивают сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной, после чего ставят сушиться на доску с кольшками или в сушильный шкаф. Посуда считается чистой, если на ее стенках дистиллированная вода распределяется равномерно.

#### *Оказание первой помощи при несчастных случаях в лаборатории*

Даже при работе с небольшими количествами веществ в качественном полумикроанализе не исключена возможность несчастных случаев, причиной которых может быть выбрасывание осадков и растворов из пробирок при нагревании их на голом пламени газовой горелки, возгорание легковоспламеняющихся веществ, неосторожное обращение с реагентами и стеклянной посудой и т. д.

При попадании кислоты или щелочи в глаза их немедленно следует промыть сначала большим количеством воды из-под крана, а затем – в случае кислотного ожога – 2%-м раствором гидрокарбоната натрия, а при ожоге щелочью – 2%-м раствором борной кислоты. Аналогично обрабатывают участки кожи, пораженные концентрированными растворами минеральных кислот и щелочей. Только вместо борной кислоты в этом случае лучше воспользоваться 1%-м раствором уксусной кислоты.

При попадании на кожу горячего раствора после соответствующей обработки на пораженный участок нужно наложить компресс из марли, смоченной спиртовым раствором танина или водным раствором перманганата калия. При сухом ожоге компресс накладывают сразу.



В случае ранения рук стеклянной посудой небольшие раны промывают водой, смазывают раствором йода и при необходимости забинтовывают. При глубоких порезах, сопровождающихся сильным кровотечением, прежде всего нужно остановить кровотечение. Для этого выше места ранения накладывают жгут, а к ране прикладывают тампон из стерильной ваты, пропитанной раствором хлорида железа (III). После остановки кровотечения жгут снимают, порез обрабатывают раствором йода и забинтовывают.

При сильных ожогах и ранениях сразу после оказания первой помощи следует немедленно вызвать врача или отправить пострадавшего в больницу.

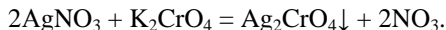
### 8.3 Качественные реакции на катионы

Для изучения качественных реакций на катионы необходимо провести следующие опыты, чтобы научиться определять катионы в растворе.

**ВНИМАНИЕ!** Для каждого опыта привести молекулярное, полное и сокращенное ионное уравнение, наблюдаемый эффект – те признаки или внешние проявления, характерные для данной реакции.

#### **Опыт 1. Качественная реакция на катионы серебра (с хроматом калия).**

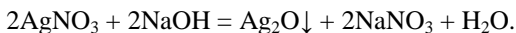
Для проведения опыта к 3–5 каплям раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  добавьте 3–5 капель раствора хромата калия. Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  образует с ионами  $\text{Ag}^+$  кирпично-красный осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :



Осадок растворяется в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , но не растворяется в уксусной кислоте.

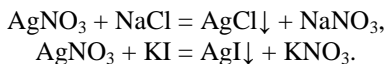
#### **Опыт 2. Качественная реакция на катионы серебра (с гидроксидом калия или натрия).**

Для проведения опыта к 3–5 каплям раствора нитрата серебра добавьте 3–5 капель раствора хромата калия. Гидроксиды ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ) образуют с ионами  $\text{Ag}^+$  осадок  $\text{AgOH}$ , разлагающийся с образованием оксида серебра (I) бурого цвета:



#### **Опыт 3. Качественная реакция на катионы серебра (с растворами галогенидов).**

Для проведения опыта в две пробирки налейте по 3–5 капель раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , добавьте в первую раствор хлорида натрия  $\text{NaCl}$ , во вторую – раствор иодида калия  $\text{KI}$ . Растворы хлоридов и иодидов образуют с ионами  $\text{Ag}^+$  белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , желтый  $\text{AgI}$ :

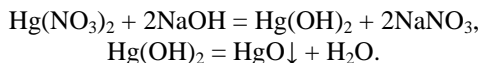


Осадок хлорида серебра хорошо растворяется в  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексного соединения.

Вывод по опытам 1–3 (определение катионов серебра): для обнаружения катионов  $\text{Ag}^+$  используются его реакции с хроматом калия, щелочами и галогенидами щелочных металлов.

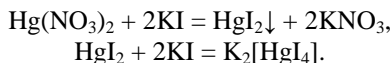
**Опыт 4. Качественные реакции на катионы ртути (со щелочами).**

Для проведения опыта к 3–5 каплям раствора нитрата ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  добавьте 3–5 капель гидроксида натрия или калия. Щелочи образуют с солями ртути (II) желтый осадок  $\text{HgO}$ , т. к. гидроксид ртути (II) неустойчив:



**Опыт 5. Качественные реакции на катионы ртути (с иодидом калия).**

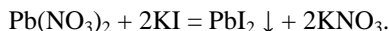
Для проведения опыта к 3–5 каплям раствора нитрата ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  добавьте 3–5 капель иодида калия. Иодид калия образует с ионами  $\text{Hg}^{2+}$  оранжево-красный осадок иодида ртути (II), который в избытке реактива растворяется, образуя в растворе бесцветное устойчивое комплексное соединение тетраиодогидратгерат (II) калия:



Провести реакции, указать признаки обнаружения катионов  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Опыт 6. Качественные реакции на катионы свинца (с иодидом калия).**

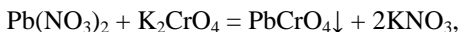
Для проведения опыта к 3–5 каплям раствора нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  добавьте 3–5 капель иодида калия. Иодид калия образует с ионами  $\text{Pb}^{2+}$  желтый осадок иодида свинца (II):

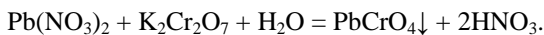


Получив осадок, прибавьте в пробирку несколько капель воды, 2Н раствора уксусной кислоты и нагрейте. При этом осадок растворяется, но при охлаждении (погружении пробирки в холодную воду)  $\text{PbI}_2$  снова появляется в виде блестящих золотистых кристаллов. Эта специфическая для  $\text{Pb}^{2+}$  реакция является одной из наиболее красивых реакций в аналитической химии (выполняется по заданию преподавателя).

**Опыт 7. Качественные реакции на катионы свинца (с хроматом и дихроматом калия).**

Хромат и дихромат калия образует с катионами  $\text{Pb}^{2+}$  один и тот же осадок – хромат свинца (II) желтого цвета:

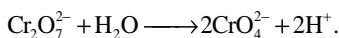




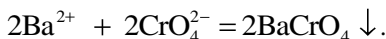
Осадок растворяется в растворах щелочей, в растворе аммиака и уксусной кислоте, а в разбавленной азотной кислоте растворяется частично. Эта реакция на ионы  $\text{Pb}^{2+}$  является наиболее чувствительной.

**Опыт 8. Качественные реакции на катионы бария с бихроматом калия.**

Для проведения опыта к 3–5 каплям раствора хлорида бария добавьте 3–5 капель раствора иодида калия  $\text{KI}$ . Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  желтый осадок  $\text{BaCrO}_4$ , а не  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ , как можно было бы ожидать. Объясняется это тем, что в растворе дихромата калия есть ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые образуются в результате взаимодействия ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с водой по обратимой реакции:



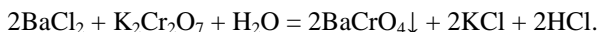
Несмотря на то, что концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  невелика, она достаточна для того, чтобы образовался осадок  $\text{BaCrO}_4$ , произведение растворимости которого намного меньше, чем произведение растворимости дихромата бария:



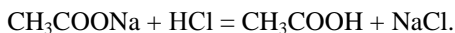
При соединении этих уравнений получают общее ионное уравнение этой специфической реакции:



по которому можно написать молекулярное:



Осадок хромата бария растворим в сильных кислотах и не растворим в уксусной кислоте. Сильная кислота  $\text{HCl}$  образуется при самой реакции, поэтому полного осаждения  $\text{BaCrO}_4$  не происходит. Но, если к исходному раствору хлорида бария прибавить избыток ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), то соляная кислота будет взаимодействовать с ним с образованием слабой уксусной кислоты, в которой  $\text{BaCrO}_4$  нерастворим:



**Опыт 9. Качественные реакции на катионы железа.**

Для обнаружения катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  используется несколько высокочувствительных реакций.

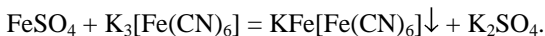
### 1 Обнаружение ионов $\text{Fe}^{2+}$ .

В пробирку с раствором соли  $\text{FeSO}_4$  добавить 2–3 капли раствора щелочи или аммиака. Образуется нерастворимый гидроксид железа (II) светло-зеленого цвета. Перемешать раствор стеклянной палочкой. Что происходит с осадком?

Гидроксиды  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , а также гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  зеленый осадок гидроксида железа (II). Осадок растворим только в кислотах, т. к.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  не обладает амфотерными свойствами. При перемешивании стеклянной палочкой зеленый осадок становится бурым вследствие окисления кислородом воздуха до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Напишите уравнения реакций образования гидроксида железа (II) и его окисления кислородом при участии воды.

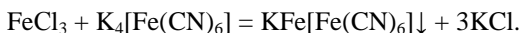
Гексацианоферрат (II) калия образует с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  синий осадок комплексного соединения – «турнбулевой сини»:



Эта реакция является наиболее чувствительной на ионы железа (II). Она проводится в пробирке с раствором сульфата железа (II) (3–5 капель) добавлением (по каплям) гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Осадок обычно образуется уже после добавления первой капли реактива.

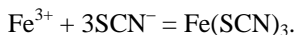
### 2 Обнаружение ионов $\text{Fe}^{3+}$ .

2.1 Гексацианоферрат (IV) калия образует с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Поместить в пробирку одну каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ , разбавить его водой (6–8 капель) и прибавить 1–2 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

2.2 Роданид аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$  образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  роданид железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



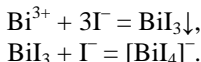
Эта реакция наиболее чувствительная на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , однако, она не всегда надежна, т. к. ряд веществ, образующих комплексы с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , мешают появлению окраски. К таким веществам относятся фториды, фосфорная кислота, соли щавелевой кислоты.

Провести опыт, добавляя в разбавленный раствор хлорида железа (III) роданид аммония до появления кроваво-красной окраски раствора.

### **Опыт 10. Качественные реакции на катионы висмута.**

Поместить в пробирку три капли раствора соли нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Добавить по каплям раствор иодида калия. Иодид калия взаимодействует с катионами  $\text{Bi}^{3+}$  с образованием черного осадка  $\text{BiI}_3$ , который в

избытке KI растворяется с образованием комплексных ионов  $[\text{BiI}_4]^-$  оранжевого цвета:



При умеренном разбавлении водой комплекс разлагается, и из раствора снова выпадает черный осадок  $\text{BiI}_3$ , а при сильном разбавлении вместо  $\text{BiI}_3$  образуется оранжевый осадок основной соли:



После выполнения опыта напишите уравнения реакций в молекулярном виде.

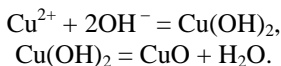
### Опыт 11. Определение катионов кобальта и никеля.

Проведите опыты самостоятельно согласно следующей таблице:

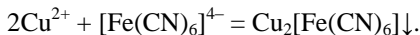
Определяемые катионы	Качественные реакции	Вывод
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoCl}_2 + \text{NaOH} = \text{Co}(\text{OH})\text{Cl} + \text{NaCl}$ $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{CoCl}_2\downarrow + \text{NaCl}$	
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2 = \text{Ni}[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2]_2\downarrow + \text{NH}_4\text{OH}$	

### Опыт 12. Качественные реакции на катионы меди.

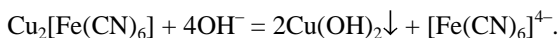
1 К раствору соли меди, например, сульфата меди, добавить раствор щелочи – гидроксида натрия или калия. Щелочи  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  образуют с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  голубой осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , чернеющий при нагревании вследствие превращения в  $\text{CuO}$ :



2 К раствору соли меди, например, сульфата меди, добавить раствор гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Гексацианоферрат (II) калия в нейтральной или слабокислой среде образует с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди (II):



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается при действии щелочей:



### Опыт 13. Качественные реакции на катион $\text{Cr}^{3+}$ .

К 3–5 каплям раствора хлорида хрома добавить раствор щелочи ( $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ ). Гидроксид аммония образует с катионами  $\text{Cr}^{3+}$  осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

серо-фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающего амфотерными свойствами. Приведите уравнения реакций и наблюдаемые эффекты. Сделайте общий вывод.

#### **8.4 Качественные реакции на анионы**

Чтобы изучить качественные реакции на анионы и научиться определять анионы в растворе необходимо сделать выводы исходя из проведенных следующих опытов.

##### ***Качественные реакции на анионы I группы***

##### **Опыт 1. Качественная реакция на сульфат ионы.**

Проведем самую известную качественную реакцию на анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для этого поместите в пробирку 3–5 капель раствора сульфата калия и добавьте в эту же пробирку 3–5 капель раствора хлорида бария. Образуется белый осадок сульфата бария. После отстаивания слейте с осадка жидкость и добавьте к нему 2–3 капли раствора соляной кислоты. Убедитесь в том, что белый осадок  $\text{BaSO}_4$  в ней не растворяется.

Напишите уравнения выполненных реакций в молекулярном и ионном (полное и сокращенное) виде. Сделайте вывод.

##### **Опыт 2. Качественная реакция на карбонат ионы.**

При выполнении реакции к 3–5 каплям раствора карбоната натрия добавьте 3–5 капель раствора гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , наблюдая образование осадка  $\text{BaCO}_3$ . После отстаивания слить с осадка жидкость и подействовать на него соляной или азотной кислотой (2–3 капли), наблюдая выделение  $\text{CO}_2$ .

Уравнения реакции приведите в молекулярном и ионном (полное и сокращенное) виде. Сделайте вывод.

##### **Опыт 3. Качественная реакция на фосфат ионы.**

Опыт проделывают аналогично двум предыдущим, добавлением 3–5 капель раствора хлорида бария к 3–5 каплям раствора соли фосфата натрия.

Опишите наблюдаемый эффект, составьте уравнения реакций (молекулярное, полное и сокращенное ионное) и сделайте вывод.

##### ***Качественные реакции на анионы II аналитической группы***

##### **Опыт 4. Качественные реакции на хлорид ион.**

Анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  обнаруживаются с помощью нитрата серебра. Нитрат серебра образует с галогенид-анионами белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , желтоватый осадок  $\text{AgBr}$  и желтый осадок  $\text{AgI}$ .

При выполнении реакции к 3–5 каплям раствора хлорида натрия добавьте 3–5 капель раствора нитрата серебра, наблюдая образование белого творожистого осадка  $\text{AgCl}$ . Уравнения реакции приведите в молекулярном и ионном (полное и сокращенное) виде. Сделайте вывод.

### **Опыт 5. Действие специфических реагентов на иодид ион.**

Ионы меди окисляют иодид-анион до свободного йода, но не окисляют хлорид-анион. Чтобы убедиться в этом, в две пробирки налейте по несколько капель раствора сульфата меди и добавьте в одну пробирку раствор иодида калия, а в другую – раствор хлорида натрия. Запишите наблюдаемый эффект и уравнение реакции. Рассмотрите эту реакцию как окислительно-восстановительную, укажите окислитель, восстановитель и баланс степеней окисления. Сделайте вывод.

### **Опыт 6. Обнаружение ионов $\text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .**

Ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  образуют с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и с  $\text{Ag}^+$  нерастворимые хроматы. Выполните любой из этих трех опытов. К 3–5 каплям растворов солей этих катионов (хлорид бария, нитрат свинца, нитрат серебра – одной на выбор или по заданию преподавателя) добавьте 3 капли раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . При проведении реакций раствор необходимо подкислять уксусной кислотой для более полного протекания реакций.

Уравнения реакции приведите в молекулярном и ионном (полное и сокращенное) виде, опишите наблюдаемые эффекты. Сделайте вывод.

### **Опыт 7. Обнаружение ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .**

Бихромат – анион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  обнаружим с помощью окислительно-восстановительной реакции. При выполнении реакции в раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (5–6 капель), подкисленный серной кислотой (3–4 капли), внести 1 ложечку кристаллического сульфита натрия. Аналитическим признаком реакции является изменение окраски раствора: растворы хроматов имеют желтую окраску, растворы дихроматов – оранжевую, а растворы солей трехвалентного хрома – зеленую или фиолетовую.

Опишите наблюдения и приведите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты в уравнении. Сделайте вывод.

### **Опыт 8. Качественные реакции на нитрит ион.**

Нитриты в кислой среде восстанавливают перманганат калия. О наличии или отсутствии нитритов в растворе можно судить по обесцвечиванию.

Для проведения опыта в пробирку добавить в указанной последовательности растворы перманганат калия, серной кислоты (по 3 капли) и затем 1 каплю раствора нитрита натрия. Раствор перемешать. Что наблюдаете?

Опишите опыт и приведите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты.

### **Опыт 9. Обнаружение силикат ион.**

Силикат – анионы обнаруживают при добавлении к растворам его солей концентрированных кислот, при этом выпадает характерный осадок кремниевой кислоты гелеобразного вида. Налейте в пробирку раствор силиката натрия и добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты до образования геля. Составьте уравнение реакции и приведите его в моле-

кулярном и ионном (полное и сокращенное) виде. Опишите внешний вид и агрегатное состояние геля кремниевой кислоты.

### 8.5 Определение состава неизвестного раствора

С целью определения типов катионов и анионов в составе неизвестного раствора необходимо с помощью качественных реакций решить следующие задачи.

**Задача 1.** В трех пронумерованных пробирках находятся растворы хлорида бария, сульфата натрия и карбоната калия. Распознать вещества, составить уравнения реакций в молекулярном, полном и сокращенном виде.

Задачу решить можно разными способами, нужно уметь выбрать оптимальное решение (использовать как можно меньше реактивов).

В данном случае наблюдаем, что, добавив в три пронумерованные пробирки один реактив – раствор серной кислоты, мы можем распознать сразу три вещества: в одной пробирке выпадает осадок, в другой выделяется газ, в третьей никаких изменений не наблюдаем.

**Задача 2.** В трех пронумерованных пробирках находятся растворы гидроксида натрия, хлорида натрия и соляной кислоты. Распознать данные вещества. Для решения задачи нужно использовать один реактив – индикатор (метиловый оранжевый или лакмус).

Растворы	Реактив (лакмус)	№ пробирки
NaOH	Синий	1
NaCl	Фиолетовый	2
HCl	Красный	3

**Задача 3.** В трех пронумерованных пробирках находятся растворы хлоридов натрия, магния, алюминия. Распознать вещества, составить уравнения реакций в молекулярном, полном и сокращенном виде. Вещества можно отличить, если они оба реагируют с добавляемым реактивом, но по-разному.

### 8.6 Анализ состава образцов природной воды

Чтобы изучить качественные реакции на отдельные анионы, содержащиеся в водопроводной и талой воде, необходимо провести следующие опыты и сделать соответствующие выводы.

#### **Опыт 1. Характеристика изучаемых образцов воды:**

- водопроводная вода из разных районов города;
- растаявший снег;
- фильтрованная водопроводная вода (например, фильтр «Аквафор»).

Каждый образец воды разделить на четыре части. К каждой части добавить соответствующий реактив, полученные наблюдения занести в таблицу.



В случае проведения качественных реакций на кислоту и щелочь, помимо изучаемых образцов следует использовать контрольные образцы, содержащие соответственно соляную кислоту и гидроксид калия. Это необходимо, чтобы лучше увидеть изменение цвета индикатора.

Выводы занести в таблицу:

Реактив	№ образца			
	1	2	3	4
Метилоранж				
Фенолфталеин				
Нитрат серебра				
Хлорид бария				

### Опыт 2. Характеристика изучаемых образцов воды:

- образец воды с магистрали;
- снег из малопосещаемого места;
- снег из дворовой территории;
- дистиллированная вода.

Данный опыт проводится аналогично первому, результаты наблюдений заносятся в таблицу:

Реактив	№ образца			
	1	2	3	4
Метилоранж				
Фенолфталеин				
Нитрат серебра				
Хлорид бария				

Составить уравнения реакций, предположив, что изучаемые образцы воды могут содержать хлорид ионы в виде хлорида магния, а сульфат-ионы – в составе сульфата натрия. Сделайте выводы.

*ПРИЛОЖЕНИЕ А*  
(справочное)  
**КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ**

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
Li <sup>+</sup>	Пламя	Карминово-красное окрашивание (ближе к малиновому)
Na <sup>+</sup>	Пламя	Желтое окрашивание
K <sup>+</sup>	Пламя	Фиолетовое окрашивание
Ca <sup>2+</sup>	Пламя	Кирпично-красное окрашивание
Sr <sup>2+</sup>	Пламя	Карминово-красное окрашивание
Ba <sup>2+</sup>	Пламя SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Желто-зеленое окрашивание. Выпадение белого осадка, не растворимого в кислотах: Ba <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → BaSO <sub>4</sub> ↓
Cu <sup>2+</sup>	Вода	Гидратированные (окруженные водой) ионы Cu <sup>2+</sup> имеют голубую окраску
Pb <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	Выпадение черного осадка: Pb <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup> → PbS↓
Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Выпадение белого осадка не растворимого в HNO <sub>3</sub> , но растворимого в концентрированом NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O: Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → AgCl ↓
Fe <sup>2+</sup>	Гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль), K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Выпадение синего осадка: K <sup>+</sup> + Fe <sup>2+</sup> + [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> → KFe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub>
Fe <sup>3+</sup>	а) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) б) SCN <sup>-</sup> роданид-ион	Выпадение синего осадка: K <sup>+</sup> + Fe <sup>3+</sup> + [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> → KFe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub> ↓. Появление ярко-красного окрашивания за счет образования комплексных ионов Fe(SCN) <sup>2+</sup> , Fe(SCN) <sup>2+</sup>
Al <sup>3+</sup>	Щелочь (амфотерные свойства гидроксида)	Выпадение осадка гидроксида алюминия при приливании первых порций щелочи и его растворение при дальнейшем приливании
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Щелочь, нагрев	Запах аммиака: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → NH <sub>3</sub> ↑ + H <sub>2</sub> O
H <sup>+</sup> (кислая среда)	Индикаторы: лакмус, метиловый оранжевый	Красное окрашивание

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АНИОНЫ

Анион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ba}^{2+}$	Выпадение белого осадка, нерастворимого в кислотах: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
$\text{NO}_3^-$	1 Добавить $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) и $\text{Cu}$ , нагреть 2 Смесь $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$	Образование голубого раствора, содержащего ионы $\text{Cu}^{2+}$ , выделение газа бурого цвета ( $\text{NO}_2$ ). Появление окраски сульфата нитрозо-железа (II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ от фиолетовой до коричневой (реакция «бурого кольца»)
$\text{PO}_4^{3-}$	Ионы $\text{Ag}^+$	Выпадение светло-желтого осадка в нейтральной среде: $3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$
$\text{CrO}_4^-$	Ионы $\text{Ba}^{2+}$	Выпадение желтого осадка, не растворимого в уксусной кислоте, но растворимого в $\text{HCl}$ : $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$
$\text{S}^{2-}$	Ионы $\text{Pb}^{2+}$	Выпадение черного осадка: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{PbS} \downarrow$
$\text{CO}_3^{2-}$ $\text{O}_3^{2-}$	Ионы $\text{Ca}^{2+}$	Выпадение белого осадка, растворимого в кислотах: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$
$\text{CO}_2$	Известковая вода $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ , $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{HCOO})_2$ . Выпадение белого осадка и его растворение при пропускании $\text{CO}_2$ .
$\text{SO}_3^{2-}$	Ионы $\text{H}^+$	Появление характерного запаха $\text{SO}_2$ : $2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
$\text{F}^-$	Ионы $\text{Ca}^{2+}$	Выпадение белого осадка: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$
$\text{Cl}^-$	Ионы $\text{Ag}^+$	Выпадение белого осадка, не растворимого в $\text{HNO}_3$ , но растворимого в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц): $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$ ; $\text{AgCl} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Br}^-$	Ионы $\text{Ag}^+$	Выпадение светло-желтого осадка, не растворимого в $\text{HNO}_3$ : $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$ осадок темнеет на свету
$\text{I}^-$	Ионы $\text{Ag}^+$	Выпадение желтого осадка, не растворимого в $\text{HNO}_3$ и $\text{NH}_3$ (конц): $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$ осадок темнеет на свету
$\text{OH}^-$	Индикаторы: лакмус, фенолфталеин	Синее, малиновое окрашивание

ПРИЛОЖЕНИЕ В  
(справочное)  
РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

## РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																			
	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	
ОН <sup>-</sup>		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
Сl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	М	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	М	Р
Г <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Н	Н	—	Н	М	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	—	—	Н	—	Н	—	М	Н	Н	—	Н	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	—	Р	Н	Р
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	—
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	Н	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — ВЕЩЕСТВО ХОРОШО РАСТВОРИМО В ВОДЕ;  
М — ВЕЩЕСТВО МАЛОРАСТВОРИМО В ВОДЕ.

Н — ВЕЩЕСТВО ПРАКТИЧЕСКИ НЕРАСТВОРИМО В ВОДЕ;  
— — ВЕЩЕСТВО НЕ СУЩЕСТВУЕТ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 **Глинка, Н. Л.** Общая химия : учеб. / Н. Л. Глинка – Л. : Химия, 1987. – 702 с.
- 2 Курс общей химии : учеб. / Н. В. Коровин [и др.] ; под ред. Н. В. Коровина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1990. – 446 с.
- 3 **Суворов, А. В.** Общая химия : учеб. / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб. : Химия, 1994. – 624 с.
- 4 **Карапетьянц, М. Х.** Общая и неорганическая химия : учеб. / М. Х. Карапетьянц, С. И. Драгин. – М. : Химия, 1993. – 592 с.
- 5 Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. / В. А. Попков [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 2000. – 560 с.
- 6 **Павлов, Н. Н.** Неорганическая химия : учеб. / Н. Н. Павлов. – М. : Высш. шк., 1986. – 336 с.
- 7 Практикум по неорганической химии : учеб. пособие / О. И. Воробьева [и др.] ; под ред. В. И. Спицына. – 2-е изд. – М. : изд-во МГУ, 1984. – 288 с.
- 8 Практикум по общей и неорганической химии : учеб. пособие / под ред. Н. Н. Павлова, С. В. Петрова. – М. : Высш. шк., 1986. – 296 с.
- 9 **Жаркова, Г. М.** Аналитическая химия. Качественный анализ : учеб. пособие / Г. М. Жаркова, Э. Е. Петухова. – Л. : Химия, 1993. – 320 с.
- 10 **Иванова, М. А.** Химический демонстрационный эксперимент : учеб. пособие для хим. спец. вузов / М. А. Иванова, М. А. Кононова. – М. : Высш. шк., 1984. – 208 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1 ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ .....	4
1.1 Отличия металлов от неметаллов .....	4
1.2 Физические свойства металлов.....	5
1.3 Структура металлов .....	7
1.4 Химические свойства металлов.....	9
1.5 Основные методы получения металлов .....	11
1.6 Характеристика сплавов.....	12
1.7 Перспективные направления применения сталей.....	15
1.8 Коррозия металлов и сплавов .....	18
1.9 Применение металлов в строительстве.....	20
1.10 Свойства металлов и их соединений .....	23
2 ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ.....	24
2.1 Общая характеристика неметаллов .....	24
2.2 Применение неметаллов в строительстве.....	27
2.3 Водород и его соединения.....	28
3 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ VII-A ГРУППЫ.....	33
3.1 Общая характеристика галогенов.....	33
3.2 Химические свойства галогенов.....	34
3.3 Галогены в природе и их получение .....	38
3.4 Галогены и их соединения .....	41
4 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ VI-A ГРУППЫ .....	44
4.1 Общая характеристика элементов VI группы главной подгруппы.....	44
4.2 Кислород и его соединения.....	45
4.3 Сера и ее соединения.....	46
4.4 Элементы подгруппы селена .....	53
4.5 Кислород. Пероксид водорода.....	54
4.6 Свойства соединений серы .....	56
5 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ V-A ГРУППЫ .....	58
5.1 Общая характеристика неметаллов V группы.....	58
5.2 Свойства азота и его соединений .....	59
5.3 Фосфор и его соединения.....	64
5.4 Мышьяк и сурьма .....	66
5.5 Азот и его соединения .....	67
5.6 Свойства соединений фосфора.....	70
6 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ IV-A ГРУППЫ .....	71
6.1 Общая характеристика неметаллов IV группы .....	71
6.2 Химические свойства углерода .....	72

6.3 Кремний и его соединения .....	77
6.4 Свойства углерода и его соединений .....	81
6.5 Свойства соединений кремния .....	83
7 СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ III-A ГРУППЫ .....	84
7.1 Общая характеристика неметаллов III-A группы .....	84
7.2 Свойства бора и его соединений .....	88
8 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	90
8.1 Характеристика аналитических реакций, условия и способы их выполнения .....	90
8.2 Основы системного анализа.....	97
8.3 Качественные реакции на катионы .....	105
8.4 Качественные реакции на анионы .....	110
8.5 Определение состава неизвестного раствора .....	112
8.6 Анализ состава образцов природной воды .....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Качественные реакции на катионы.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Качественные реакции на анионы.....	115
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Растворимость кислот, оснований и солей в воде .....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117

Учебное издание

*КУДИНА Елена Федоровна*  
*ЕРМОЛОВИЧ Ольга Анатольевна*

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

Пособие

Редактор *Я. В. Войтеховская*  
Технический редактор *В. Н. Кучерова*

Подписано в печать 22.10.2021 г. Формат бумаги 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать на ризографе.  
Усл. печ. л. 6,98. Уч.-изд. л. 6,86. Тираж 150 экз.  
Зак. 2625. Изд. № 16.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Белорусский государственный университет транспорта.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий

№ 1/361 от 13.06.2014.

№ 2/104 от 01.04.2014.

№ 3/1583 от 14.11.2017.

Ул. Кирова, 34, 246653, г. Гомель