



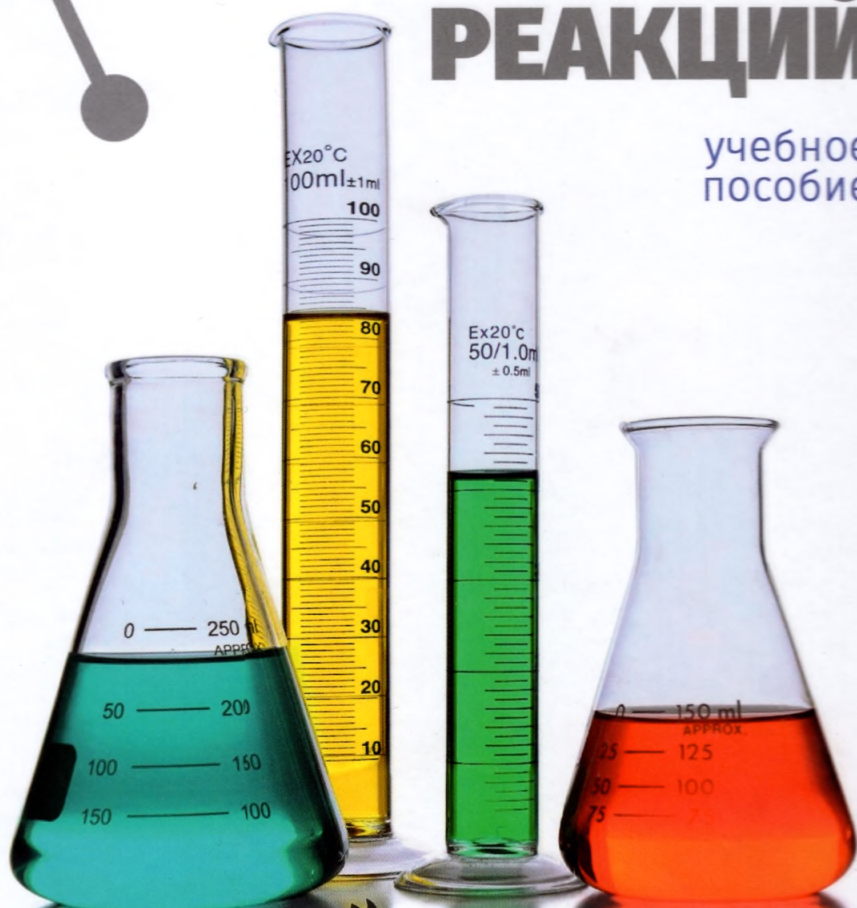
БЕЗ РЕПЕТИТОРА

Ж.А. КОЧКАРОВ

ХИМИЯ

В УРАВНЕНИЯХ РЕАКЦИЙ

учебное
пособие



Серия «Без репетитора»

Ж. А. Кочкаров

ХИМИЯ В УРАВНЕНИЯХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Издание седьмое

Ростов-на-Дону

 **ЕНИКС**
2019

УДК 373.167.1:54

ББК 24я721

КТК 444

К75

Рецензенты:

Гасаналиев А. М. — д. х. н., профессор каф. химии Дагестанского педагогического университета, заслуженный деятель науки РФ;

Гаркушин И. К. — д. х. н., профессор каф. химии Самарского технологического университета, заслуженный деятель науки РФ

Кочкаров Ж. А.

К75 Химия в уравнениях реакций : учебное пособие / Ж. А. Кочкаров. — Изд. 7-е. — Ростов н/Д : Феникс, 2019. — 332, [1] с. — (Без репетитора).

ISBN 978-5-222-32485-1

Пособие включает систематизированный материал по химии элементов и их соединений. С помощью химических реакций описаны методы получения и свойства простых и сложных неорганических и органических веществ.

Рекомендуется учащимся и учителям средних общеобразовательных школ, абитуриентам, студентам.

УДК 373.167.1:54

ББК 24я721

ISBN 978-5-222-32485-1

© Кочкаров Ж. А., 2017

© Оформление: ООО «Феникс», 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этом учебном пособии систематически изложены курсы неорганической и органической химии. Основное внимание уделено ознакомлению школьников с принципиально важными закономерностями протекания процессов в химических системах, установлению связей между составом, строением и свойствами веществ.

Поскольку в современной химической систематике разделение соединений на классы ведется в соответствии с природой наиболее электроотрицательной части соединения, то рассмотрение химии элементов начинается с неметаллов. Выделение в отдельное рассмотрение переходных металлов оправдано особенностями электронного строения соединений этих элементов. Поэтому материал построен таким образом, чтобы дать школьникам представление о свойствах соединений химических элементов, основанное на Периодическом законе Д. И. Менделеева.

В книге изложены важнейшие разделы органической химии, в которых отражены основные способы получения и свойства органических соединений.

Учебное пособие позволит школьникам получить представление о современном состоянии и путях развития неорганической и органической химии, о их роли в получении веществ с заданными свойствами и создании современных технологий.

ГЛАВА 1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

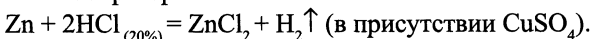
1. ХИМИЯ ВОДОРОДА, ВОДЫ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

1.1. ВОДОРОД

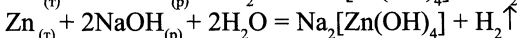
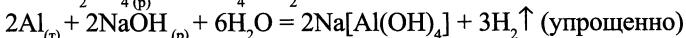
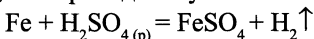
H_2 — газ без цвета, запаха и вкуса, мало растворим в воде и в других жидкостях, хорошо растворяется в металлах; элемент космоса. **Это самый легкий газ: он в 14,4 раза легче воздуха.** Восстановительные свойства водорода выражены сильнее, чем окислительные. Кристаллическая решетка молекулярная; электронная формула: $1s^1$; проявляемые степени окисления — (± 1) ; изотопы с массовыми числами 1 (H — протий), 2 (D — дейтерий) и 3 (T — тритий).

Возможные пути получения

- В лаборатории:



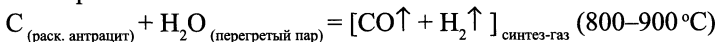
В ходе реакции $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ происходит образование гальванической пары $Cu // Zn$, облегчается перекачивание электронов с металлического цинка-анода на металлическую медь-катод, что приводит к увеличению скорости реакции.



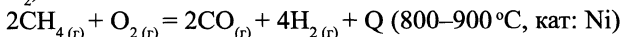
$2H_2O = 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow$ (электролиз разбавленных растворов щелочей)

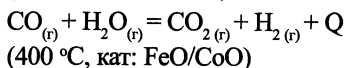
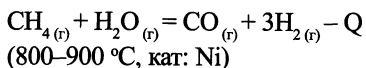
$2NaCl_{(p)} + 2H_2O = H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow + 2NaOH$ (электролиз раствора $NaCl$ с диафрагмой)

- В промышленности:

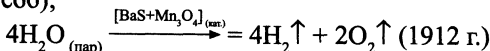
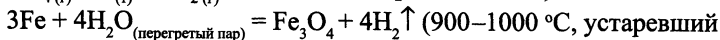
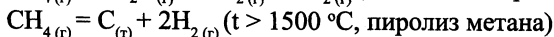
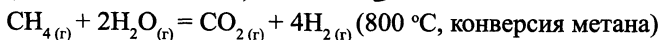


$3CH_{4(r)} + O_{2(r)} + H_2O_{(r)} = 3CO_{(r)} + 7H_{2(r)}$ (800–900 $^\circ C$, кат, недостаток O_2)





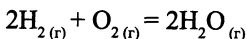
разделение газов
этаноламином



Химические свойства

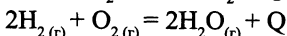
1. Восстановительные свойства

- Реакции простого вещества водорода с простыми веществами:

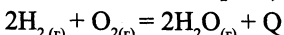


(кат: Pd — на холоду и в темноте)

2 моль H_2 : 1 моль O_2 = гремучий газ

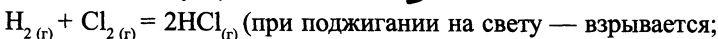


($t > 400 \text{ }^\circ\text{C}$, в кислороде)

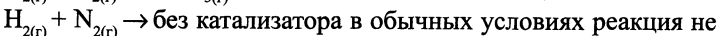
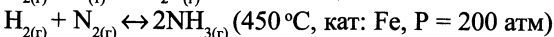
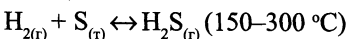
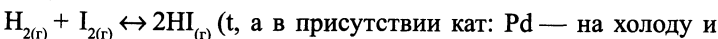
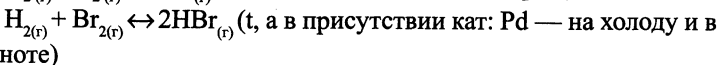
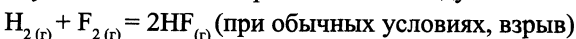


(600 °С, на воздухе)

температура пламени
достигает 2 800 °С



в присутствии кат: Pt — протекает на холоду и в темноте).



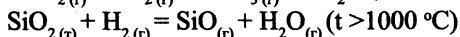
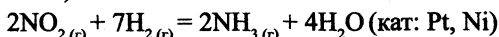
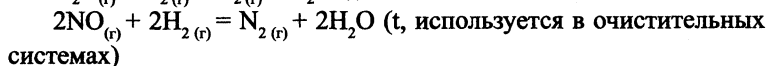
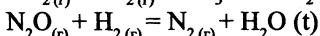
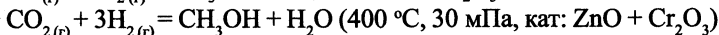
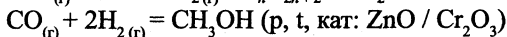
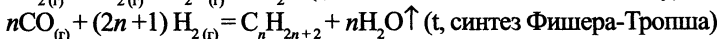
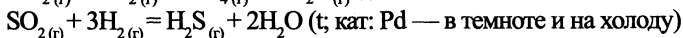
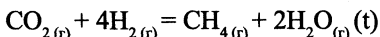
протекает;



виях)



• Реакции простого вещества водорода с кислотными и без-
различными оксидами:



• Реакции простого вещества водорода с оксидами металлов.

Водород широко применяется для восстановления металлов из их оксидов. Восстановление водородом особенно удобно для получения тонкодисперсных порошков металлов, поскольку реакция протекает при относительно низких температурах и металл не спекается.

Ниже представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу кислороду и воде, в котором металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в оксиде (отличается от ряда СЭП):

Восстановительные свойства простых веществ металлов в ряду понижаются $\rightarrow$

	Ca _{кр}	Mg _{кр}	Li _{кр}	Sr _{кр}	Ba _{кр}	Al _{кр}	Na _{кр}	K _{кр}	Zn _{кр}	Rb _{кр}	Sn _{кр}
ΔG° :	-302	-285	-281	-280	-264	-264	-189	-161	-160	-147	-129

	CaO _{кр}	MgO _{кр}	Li ₂ O _{кр}	SrO _{кр}	BaO _{кр}	Al ₂ O _{3кр}	Na ₂ O _{кр}	K ₂ O _{кр}	ZnO _{кр}	Rb ₂ O _{кр}	SnO _{кр}
--	-------------------	-------------------	---------------------------------	-------------------	-------------------	----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-------------------	---------------------------------	-------------------

Окислительные свойства оксидов усиливаются $\rightarrow$

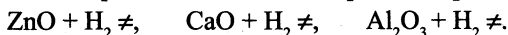
Восстановительные свойства простых веществ металлов в ряду понижаются $\rightarrow$

	H _{2г}	Fe	Cd _{кр}	Co _{кр}	Ni _{кр}	Pb _{кр}	Cu _{кр}	Au _{кр}	Ag _{кр}
ΔG° :	-119	-117	-115	-107	-106	-95	-65	-13	-6

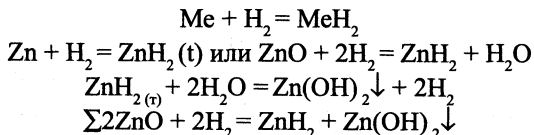
	H _{2Oж}	FeO	CdO _{кр}	CoO _{кр}	NiO _{кр}	PbO _{кр}	CuO _{кр}	Au ₂ O _{3кр}	Ag ₂ O _{кр}
--	------------------	-----	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	----------------------------------	---------------------------------

Окислительные свойства оксидов усиливаются $\rightarrow$

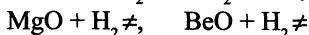
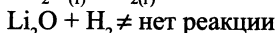
Металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, не могут быть восстановлены водородом из их оксидов при стандартных условиях:



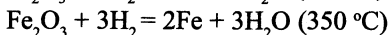
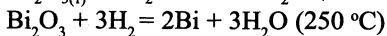
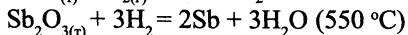
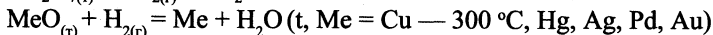
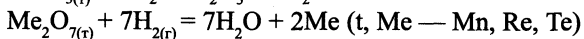
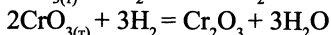
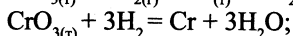
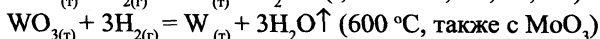
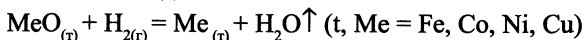
Что, видимо, объясняется следующими реакциями:



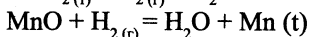
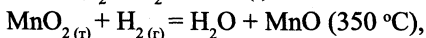
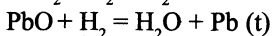
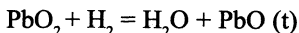
• Реакции взаимодействия простого вещества водорода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов идут по схеме внутримолекулярной дисмутации:



• Реакции с оксидами металлов, расположенных в представленном ряду правее водорода, идут по схеме восстановления металлов из их оксидов:

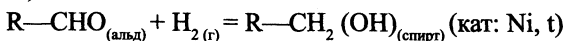


• Оксиды металлов с переменной валентностью восстанавливаются последовательно, что позволяет, изменяя температуру, давление и состав реакционной смеси, получать оксиды металлов в более низких степенях окисления:

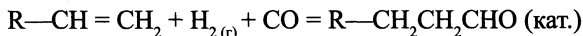


• Реакции водорода с некоторыми органическими веществами:

$\text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)} = \text{C}_2\text{H}_{6(r)}\uparrow$ (p, t, кат: Ni, гидрирование, восстановление)

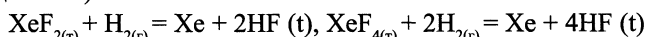
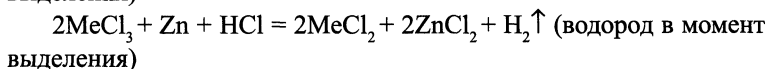
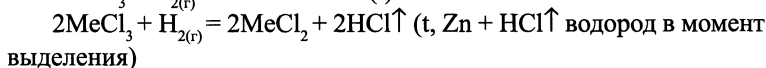
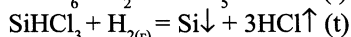
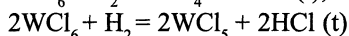
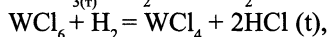
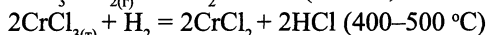
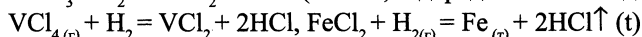
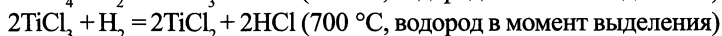
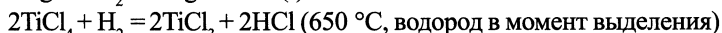
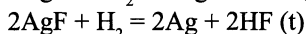
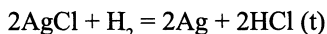


$R-CO-R_{(кетон)} + H_{2(r)} = R-CH(OH)-R_{(втор. спирт)}$ (кат: Ni, восстановление)

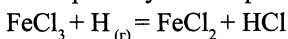


• Реакции водорода (или атомарного водорода) с галогенидами:

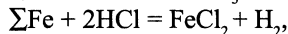
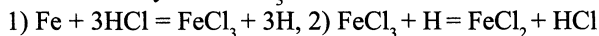
Водород при нагревании может восстанавливать галогениды поливалентных металлов в высших степенях окисления до галогенидов металлов в более низких степенях окисления, а в ряде случаев — и до металлов:



*Именно протекание промежуточной реакции

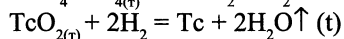
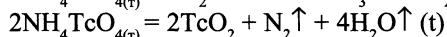
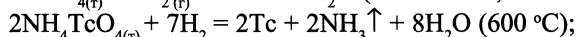


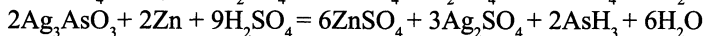
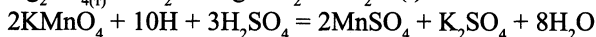
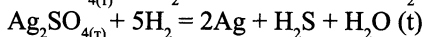
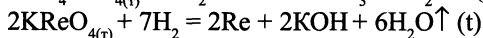
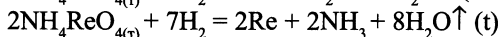
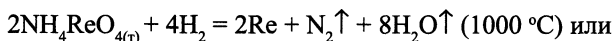
не позволяет получить $FeCl_3$:



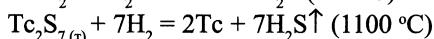
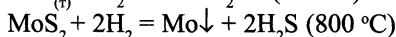
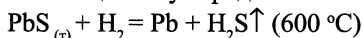
• Реакции с солями кислородсодержащих кислот.

Чем выше температура реакции, тем активнее водород. Так при сильном нагревании водород восстанавливает сульфаты до сульфидов:

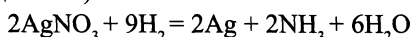
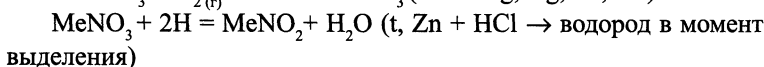




• Реакции с сульфидами:



• Реакции с нитратами:

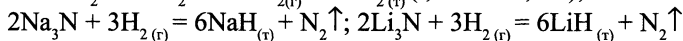
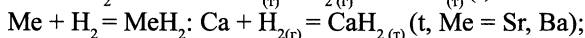
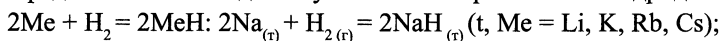


2. Окислительные свойства

В ряду реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу водороду металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления в гидриде:

	$\text{Ca}_{\text{кр}}$	$\text{Li}_{\text{кр}}$	$\text{Ba}_{\text{кр}}$	$\text{Sr}_{\text{кр}}$	$\text{Na}_{\text{кр}}$	$\text{K}_{\text{кр}}$	$\text{Rb}_{\text{кр}}$	$\text{Cs}_{\text{кр}}$	$\text{Mg}_{\text{кр}}$	Zn	$\text{H}_{2\text{т}}$	Be	Al
ΔG°	-5	-68,5	-75,6	-70	-38	-34	-34	-29,3	-18,2	0	7,7	15,5	
	CaH_2	LiH	BaH_2	SrH_2	NaH	KH	RbH	CsH	MgH_2	ZnH_2	H^-	BeH_2	AlH_3

• Металлы и нитриды металлов, расположенные до водорода, непосредственно взаимодействуют с ним с образованием гидридов:



• Металлы, стоящие после водорода, с ним непосредственно не взаимодействуют.

• *d*- и *f*-элементы образуют металлические гидриды, *p*-элементы — ковалентные гидриды, *s*-элементы (кроме Be, Mg и He) — ионные (солеобразные гидриды), Be, Mg, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Au, Hg, Tl — граничные гидриды.

3. Окислительно-восстановительные свойства:**Качественная реакция**

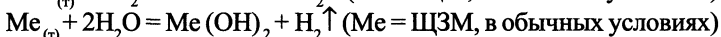
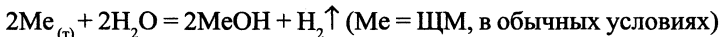
Качественной реакцией на водород является «лающий» хлопок при поднесении горящей лучинки к источнику водорода.

1.2. В О Д А**Химические свойства**

H_2O не имеет цвета, запаха и вкуса; проявляет окислительно-восстановительные свойства. Наличие водородной связи определяет ее аномальные свойства. Имеется молекулярная кристаллическая решетка, характерна sp^3 -гибридизация атома кислорода; валентный угол составляет $104^\circ 52'$, имеет угловое строение.

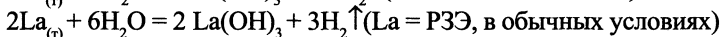
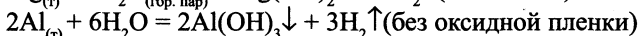
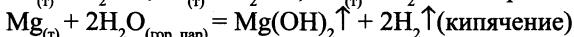
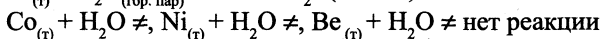
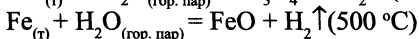
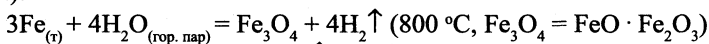
Окислительные свойства

- Реакции с активными металлами:

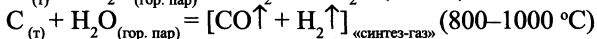


- Реакции с остальными металлами

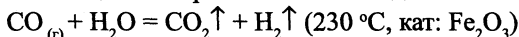
В ряду СЭП металлы, стоящие до водорода, реагируют при определенных условиях (снятие оксидной пленки, высокая температура):



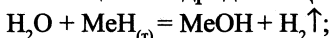
- Реакции с неметаллами:

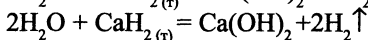
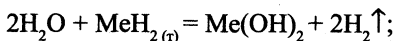


- Реакции с безразличными оксидами:

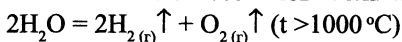


- Реакции с гидридами ЩМ и ЩЗМ:



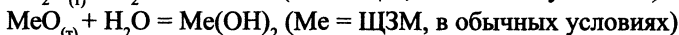
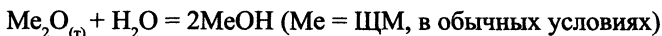


Окислительно-восстановительная двойственность:

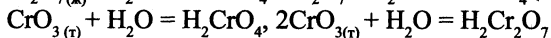
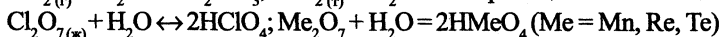
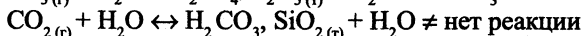
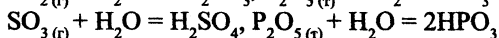
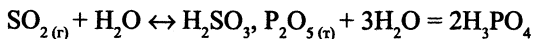


Кислотно-основные свойства

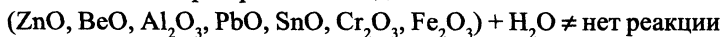
- Реакции с основными оксидами активных металлов:



- Реакции с кислотными оксидами:

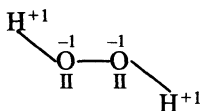


- Реакции с амфотерными оксидами:



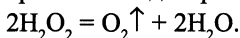
1.3. Пероксид водорода

H_2O_2 — бесцветная вязкая жидкость с металлическим вкусом, хорошо растворимая в воде, спирте и эфире; концентрированные водные растворы взрывоопасны; 30%-ный раствор пероксида водорода называют *пергидролем*; вследствие несимметричности молекула H_2O_2 сильно полярна; высокая вязкость жидкого пероксида водорода обусловлена водородными связями внутри молекулы; структурная формула:



Атомы кислорода в молекуле H_2O_2 находятся в промежуточной степени окисления -1 , что и обуславливает способность пероксидов выступать в роли как окислителей, так и восстановителей; наиболее характерны окислительные свойства; H_2O_2 — неустойчивое соедине-

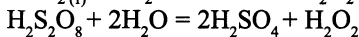
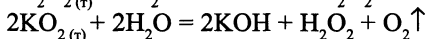
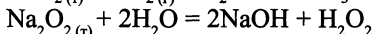
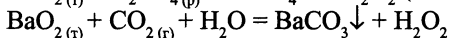
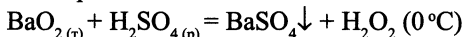
ние, легко разлагается, в разбавленных растворах пероксид водорода тоже неустойчив и самопроизвольно диспропорционирует:



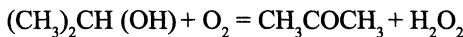
Пероксид водорода является очень слабой кислотой, по силе примерно равной иону HPO_4^{2-} .

Получение

- По реакциям:



надсерная кислота



изопропиловый спирт

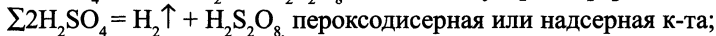
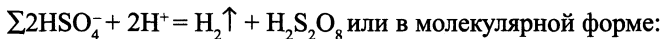
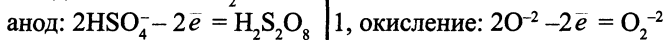
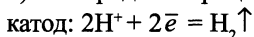
ацетон



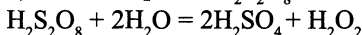
- Электролизом 50% раствора серной кислоты:



2) электродные процессы:

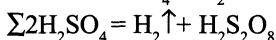
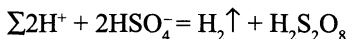
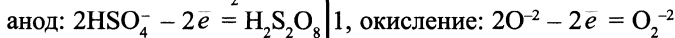
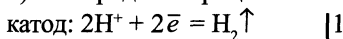


3) далее гидролиз $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:

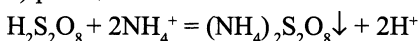


- Электролизом раствора NH_4HSO_4 в серной кислоте:

1) электродные процессы:

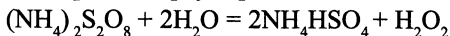


2) реакция обмена:

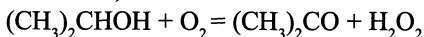


персульфат

3) гидролиз персульфата:



• Каталитическим окислением изопропилового спирта (в промышленности):

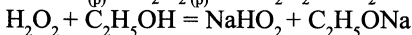
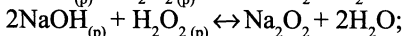
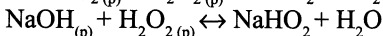
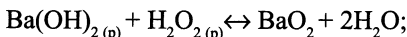


• Твердые гидропероксиды могут быть получены по реакции:



Кислотно-основные свойства

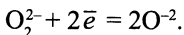
Пероксид кислорода H_2O_2 — очень слабая кислота, поэтому в водных и щелочных растворах ее молекулы превращаются в гидропероксид-ионы:



Окислительно-восстановительная активность H_2O_2 зависит от концентрации.

20%-ный раствор H_2O_2 — сильный окислитель, в разбавленных растворах окислительная активность H_2O_2 снижается. Восстановительные свойства для H_2O_2 менее характерны и также зависят от концентрации.

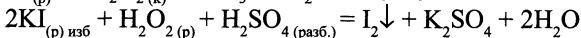
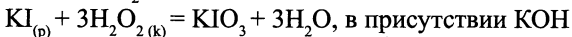
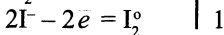
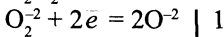
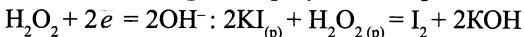
Окислительные свойства H_2O_2 сильнее выражены при $\text{pH} \leq 7$.



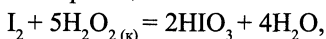
• при этом в кислой среде образуются молекулы воды:



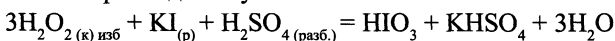
• в щелочной среде образуются гидроксид-ионы:

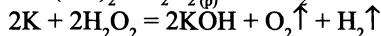
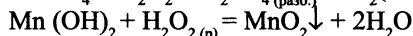
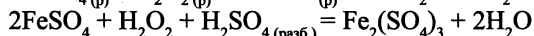
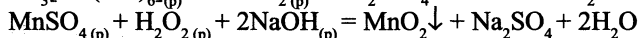
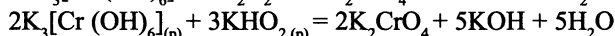
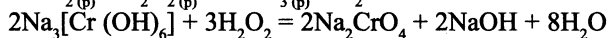
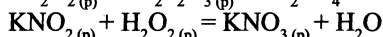
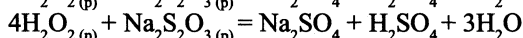
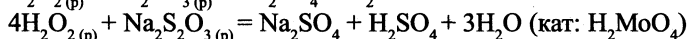
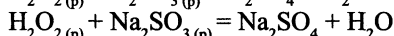
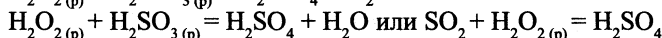
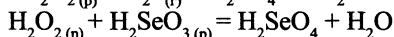
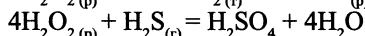
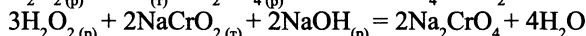
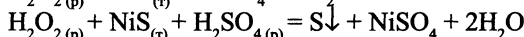
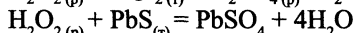
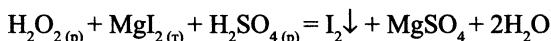


Так как имеет место реакция

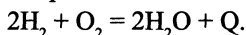


в избытке пероксида получим:

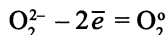




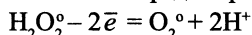
Велика вероятность взрыва:



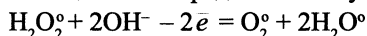
Восстановительные свойства H_2O_2 выражены сильнее при $\text{pH} > 7$:



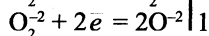
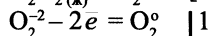
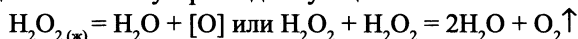
• в кислой среде образуются молекулы кислорода и протоны:



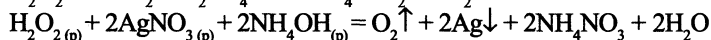
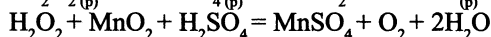
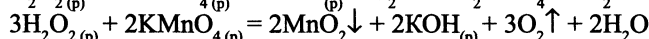
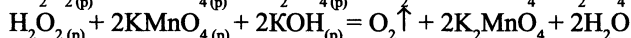
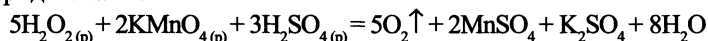
• в щелочной среде — молекулы кислорода и воды:

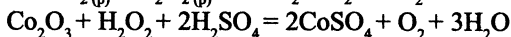
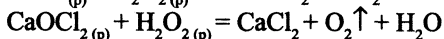
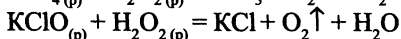
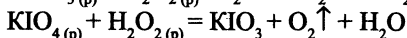
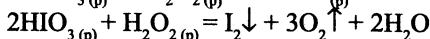
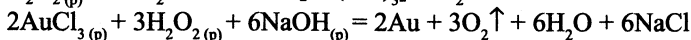
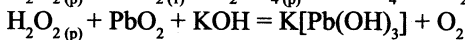
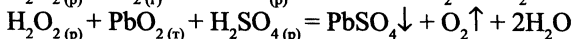
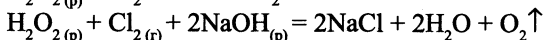
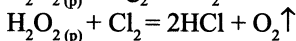
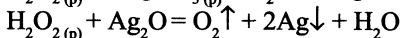
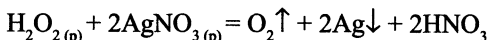


При комнатной температуре и на свету H_2O_2 разлагается по реакции межмолекулярной дисмутации:

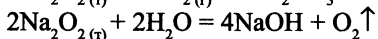
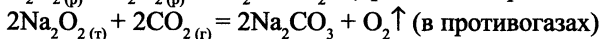
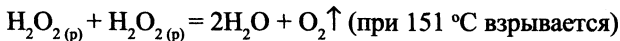


Реакция катализируется MnO_2 , ионами переходных металлов и хлорид-ионами.





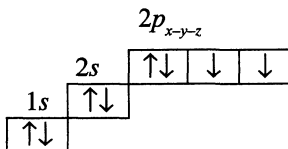
Окислительно-восстановительная двойственность H_2O_2



2. ХИМИЯ КИСЛОРОДА И ОЗОНА

2.1. КИСЛОРОД

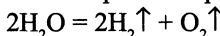
O_2 — бесцветный газ, без вкуса и запаха, умеренно растворим в воде; аллотропные модификации кислорода: O_2 , O_3 и O_4 (неустойчивая форма); сильный окислитель, непосредственно не соединяется с галогенами и благородными газами, Pt и Au.



Возможные пути получения

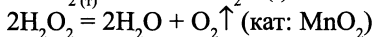
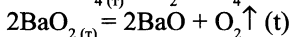
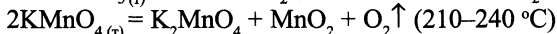
- Из воздуха — методом низкотемпературной ректификации: из сжиженного воздуха вначале испаряется азот ($t_{\text{кип}}(O_2) = -183^\circ C$, $t_{\text{кип}}(N_2) = -195,8^\circ C$).

- Электролизом разбавленных водных растворов щелочей:

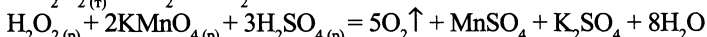
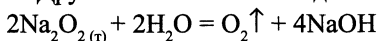


- Термическим или каталитическим разложением:

$$2KClO_{3(t)} = 2KCl + 3O_2 \quad (400-500^\circ C, \text{ образующий } KClO_4 \text{ разлагается})$$

$$\text{или } 2KClO_{3(t)} = 2KCl + 3O_2 \quad (150-200^\circ C, \text{ кат: } MnO_2, \text{ загрязнен } ClO_2)$$


- Другие возможные методы:

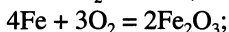
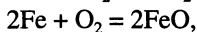
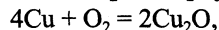
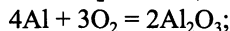
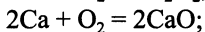
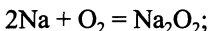
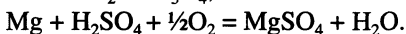
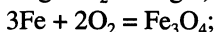
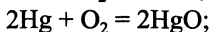
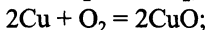
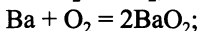
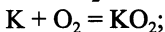
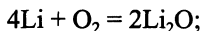


$$2K_2O_{2(t)} + 2CO_{2(t)} = 2K_2CO_3 + O_2\uparrow \quad (\text{регенерация } O_2 \text{ из } CO_2 \text{ на космических станциях}).$$

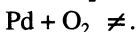
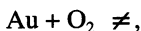
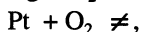
СВОЙСТВА КИСЛОРОДА

С большинством элементов взаимодействует непосредственно, кроме гелия, неона, аргона, галогенов (за исключением фтора), серебра, золота, платины и др. Горение, гниение, ржавление и дыхание — это окислительно-восстановительные реакции при участии кислорода. За редким исключением ($N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - Q$) все эти реакций экзотермические.

Реакции с металлами



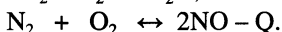
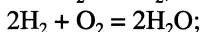
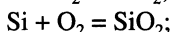
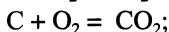
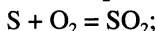
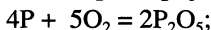
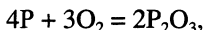
Помните!



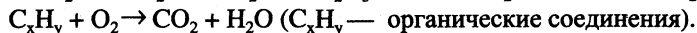
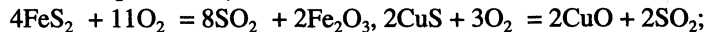
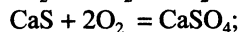
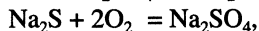
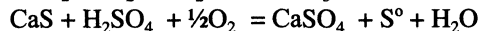
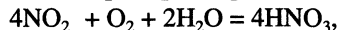
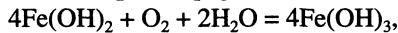
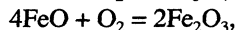
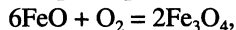
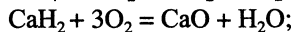
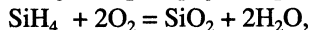
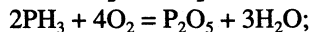
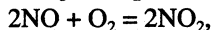
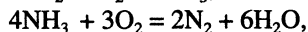
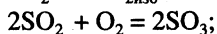
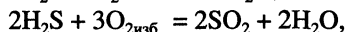
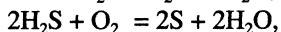
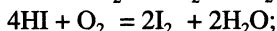
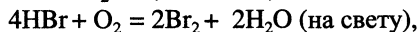
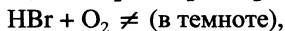
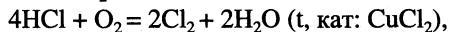
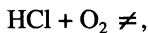
Помните! Все реакции с ЩЭ и ЩЗЭ протекают при ОУ быстро. С остальными металлами — медленно и только с поверхности (Al, Zn, Sn, Ni, Cu и др.), поэтому нагревают.

Реакции с неметаллами

Внимание! За исключением гелия, неона, аргона, галогенов (кроме фтора), серебра, золота, платины кислород реагирует со всеми неметаллами. В большинстве случаев образуются высшие оксиды, за исключением серы и азота.



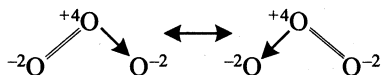
Реакции со сложными веществами



2.2. ОЗОН

O_3 — газ синего цвета с характерным запахом свежести; молекула диамагнитна имеет угловое строение. Характерна sp^2 -гибридизация центральной частицы, валентный угол составляет 117° , в озонид-ионе O_3^- — sp^3 -гибридизация, валентный угол — 108° . В O_3 π -связь делокализуется между тремя атомными частицами кислорода-трехцентровая связь; растворимость больше, чем растворимость кислорода; сильный окислитель, ядовит, сероуглерод CS_2 растворяет озон, при этом раствор окрашивается в синий цвет. Самым лучшим растворителем озона является четыреххлористый углерод CCl_4 , один объем которого поглощает три объема озона, в этом случае растворение также сопровождается окрашиванием жидкости в синий цвет.

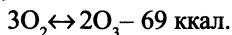
Структурные исследования показали, что атомы кислорода расположены в вершинах равнобедренного треугольника с валентным углом 117° : что делает эти атомы не равноценными, один из них является четырехвалентным:



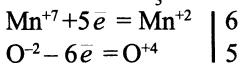
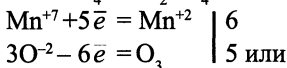
Между двумя атомными частицами кислорода образуются две ковалентные неполярные связи по обменному механизму за счет двух неспаренных электронов от каждой атомной частицы. При соединении еще одного атома кислорода происходит по донорно-акцепторному механизму, при котором донором электронов выступает центральная атомная частица (в схеме указана стрелкой), а акцептором — соседняя атомная частица, у которой возникает свободная орбиталь (вакансия) за счет внутриатомного спаривания двух неспаренных электронов. При этом центральной атомной частице приписывают степень окисления $+4$, а двум соседним — степень окисления -2 .

Получение озона

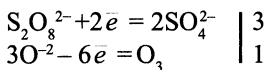
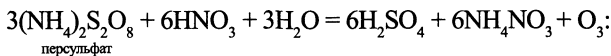
- Из кислорода (тепловая или электрическая энергия, излучение):



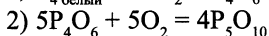
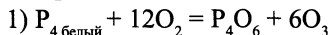
- Из концентрированной серной кислоты и перманганата калия:



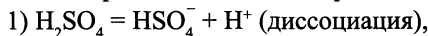
- Действием концентрированной азотной кислоты на персульфат аммония:



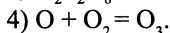
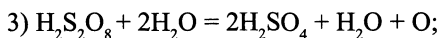
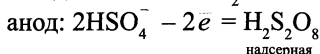
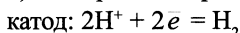
- При окислении влажного белого фосфора килородом воздуха:



- Электролизом 50%-ной серной кислоты:

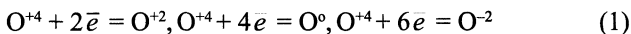


- электродные процессы:

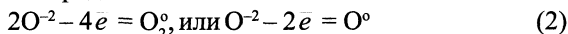


Окислительно-восстановительные свойства

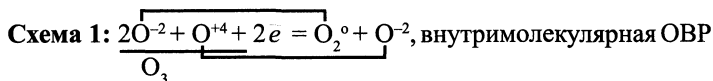
Озон очень сильный окислитель за счет атомной частицы кислорода O^{+4} :

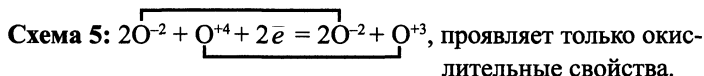
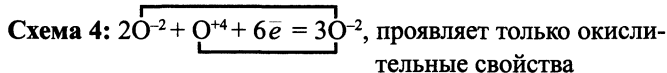
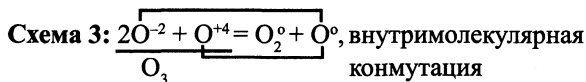
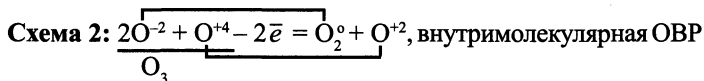


Но он может проявлять и восстановительные свойства за счет атомных частиц кислорода O^{-2} :

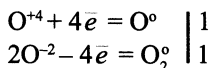
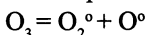


Ниже представлены следующие возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления-восстановления и восстановления озона:

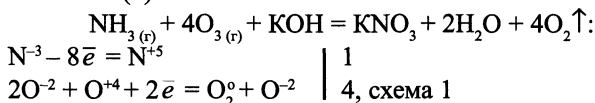




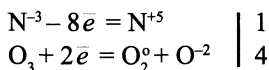
Как уже было отмечено, озон — сильный окислитель за счет атомной частицы кислорода O^{+4} , который в соответствии с полуреакцией (1) и схемой (3) дает атомарный кислород:



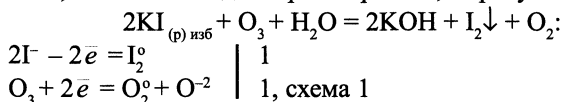
Поэтому большинство окислительно-восстановительных реакций с участием озона можно представить как реакцию с атомарным кислородом, проявляющим сильные окислительные свойства в соответствии с полуреакцией $\text{O}^0 + 2\bar{e} = \text{O}^{-2}$, в связи с чем схемы (3) и (1) можно считать сопряженными, т. е. вначале реализуется схема (3), а затем схема (1).



Или можно записать:



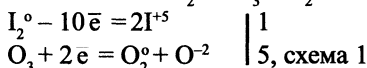
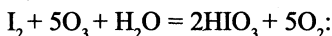
Реакция обнаружения озона в воздухе по посинению лакмусовой бумажки, смоченной водным раствором KI , в присутствии крахмала:



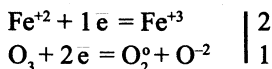
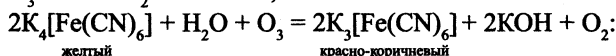
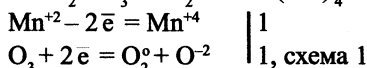
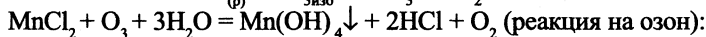
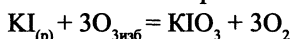
Синяя окраска йодокрахмальной бумаги постепенно исчезает, поскольку между йодом и щелочью протекает реакция:



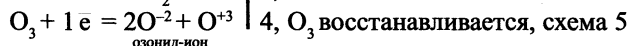
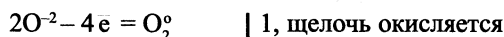
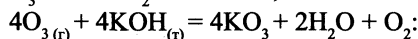
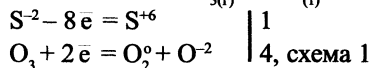
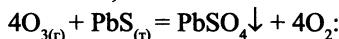
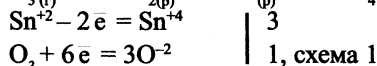
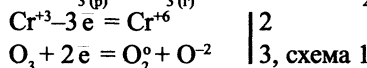
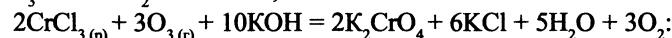
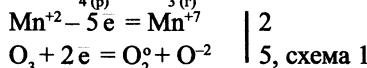
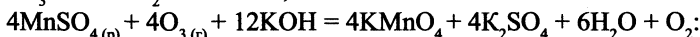
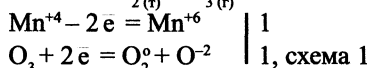
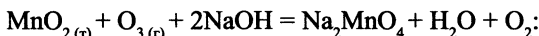
В избытке озона свободный йод окисляется, при этом протекают следующие реакции:



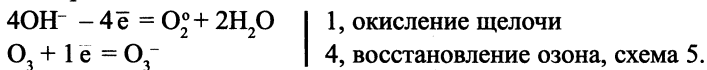
Следовательно, в избытке озона протекает реакция:



Предлагаем аналогичным образом проанализировать представленные реакции:

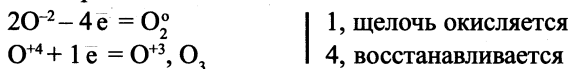


или электронный баланс можно записать так:

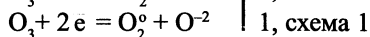
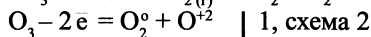
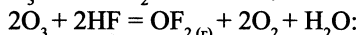
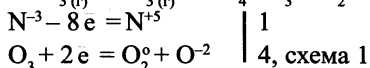
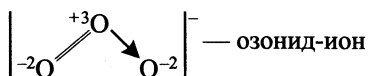
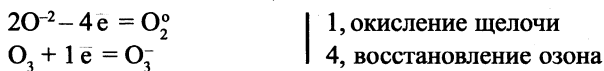


Из первой полуреакции видно, что 2 моль щелочи окисляются, а 2 моль щелочи трансформируются в воду.

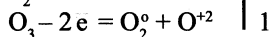
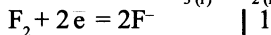
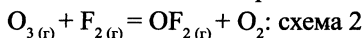
С учетом строения озона и озонида электронный баланс можно записать проще:



или можно записать еще так:

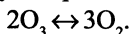


Доказательством того, что озон все же проявляет одновременно и восстановительные свойства является реакция со фтором:



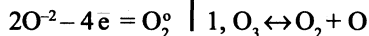
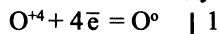
Таким образом, в соответствии со схемами 4 и 5 озон проявляет только окислительные свойства, в остальных случаях — окислительно-восстановительные.

С этих позиций попробуем проанализировать реакцию

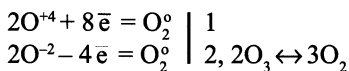


Интересно, к какому типу ОВР она относится?

Очевидно, реализуется схема (3). Тогда для прямой реакции можно записать следующий электронный баланс:

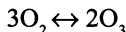


или

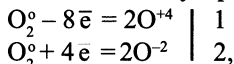


Таким образом, данная реакция является окислительно-восстановительной и относится к внутримолекулярной конмутации.

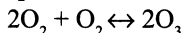
Обратная реакция



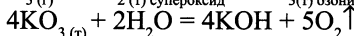
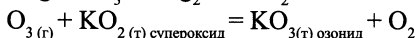
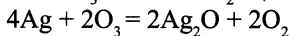
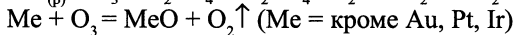
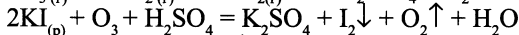
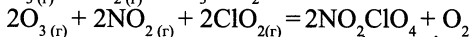
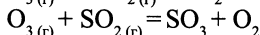
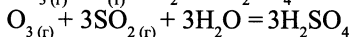
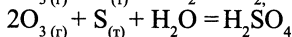
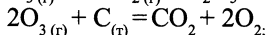
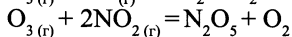
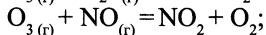
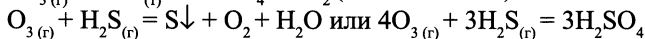
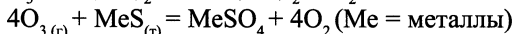
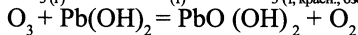
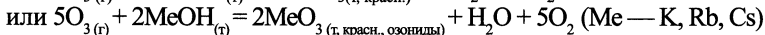
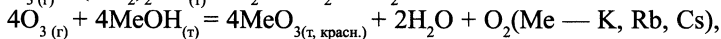
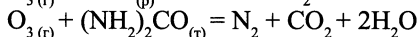
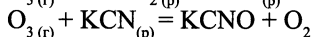
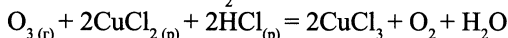
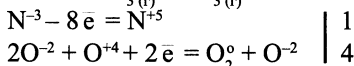
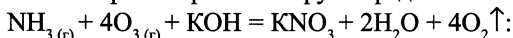
является межмолекулярной дисмутацией:



что согласуется с записью реакции в виде:



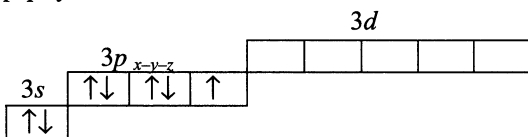
Аналогичным образом проанализируем представленные реакции:



3. ХИМИЯ ГАЛОГЕНОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. ХИМИЯ ХЛОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

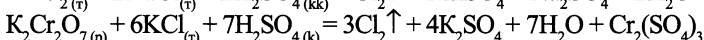
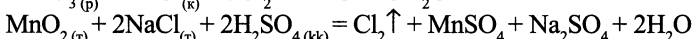
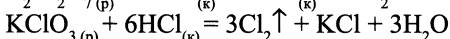
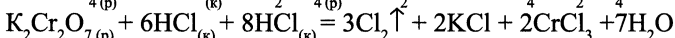
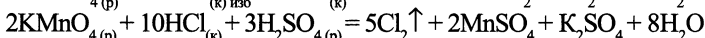
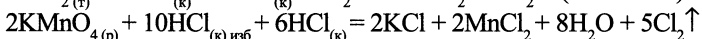
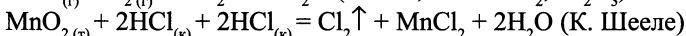
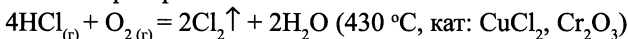
Хлор — желто-зеленый газ с резким удушливым запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха; в 1 л воды при 20 °С растворяется 2,5 л хлора с образованием хлорной воды, имеет молекулярную кристаллическую решетку; проявляет окислительно-восстановительные свойства, сильный окислитель; электронная формула: $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^5$, электронно-графическая формула:



Водный раствор хлора рекомендуется хранить при температуре выше 9,6 °С во избежание образования твердого хлоргидрата $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который закупоривает трубопроводы.

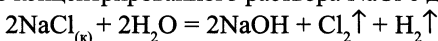
Возможные пути получения

- В лаборатории:

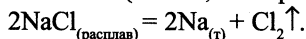


- В промышленности:

электролиз концентрированного раствора NaCl с диафрагмой:

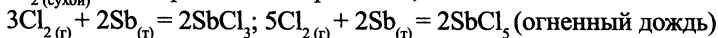
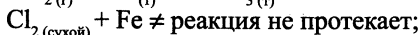
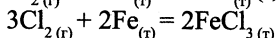
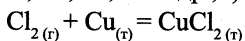


электролиз расплава NaCl (600 °C, электролит: NaCl + CaCl₂):

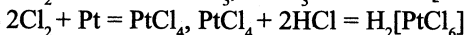
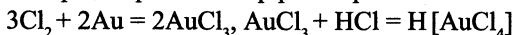


Окислительно-восстановительные свойства

- Взаимодействует с некоторыми металлами (Cu, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Sb, Fe, Sn и др., т) с воспламенением:

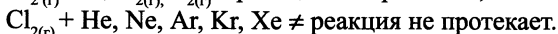
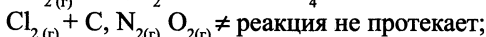
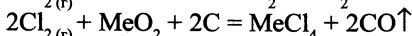
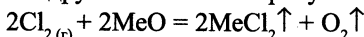


- В растворе HCl хлор растворяет золото и платину:



- Реакции с оксидами металлов (1000 °C, Me = Mg, Fe, Al и

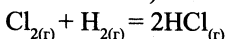
многие другие металлы в присутствии C):



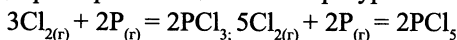
- В темноте при обычных условиях:



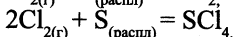
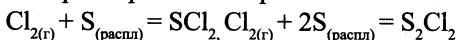
- При нагревании или на свету ($h\nu$, со взрывом, температура пламени 2200 °C):



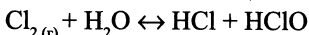
- Горит при комнатной температуре:



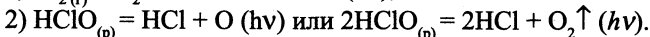
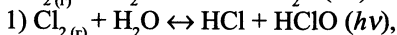
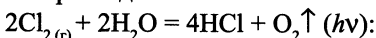
- Горит в расплаве серы:



- Водный раствор хлора на холоду называется *хлорной водой* (равновесие сильно смещено влево):

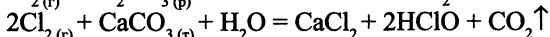
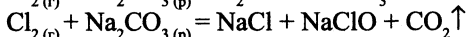
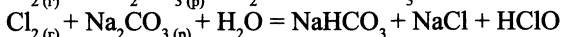
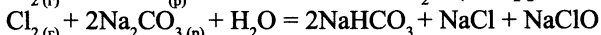


На свету или при незначительном нагревании хлорноватистая кислота распадается:

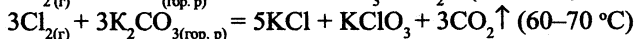
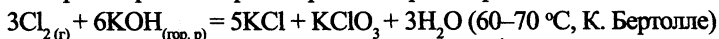


На реакции (2) основано обеззараживание воды хлором — атомарный хлор выступает в качестве сильного окислителя.

- На холоду растворяется в растворах щелочей:

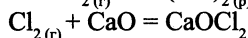
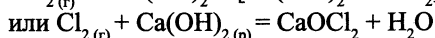


- При нагревании растворяется в растворах щелочей:

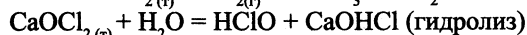
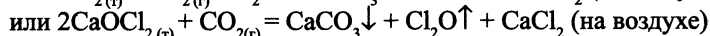
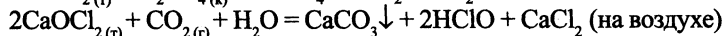
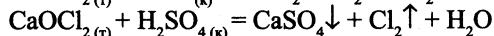
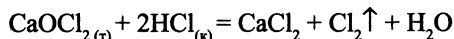


Хлорная или белильная известь (хлорка) — раствор хлора в известковой воде. Основной компонент хлорки CaOCl_2 или $[\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2]$.

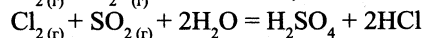
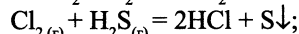
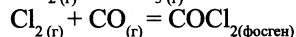
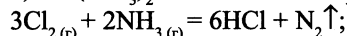
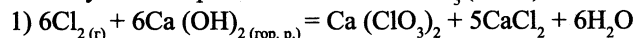
Получение



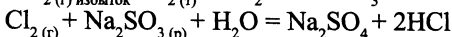
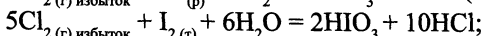
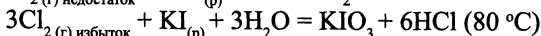
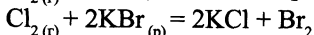
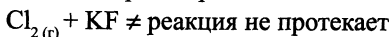
Химические свойства



- Получение бертолетовой соли KClO_3 (67 °C):



• В подгруппе галогенов вышестоящий элемент вытесняет нижестоящие из растворов солей:



Хлороводород, хлороводородная (соляная) кислота

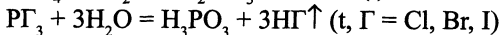
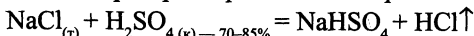
HCl — бесцветный газ, в 1 л воды при $^\circ\text{C}$ растворяется 500 л хлороводорода, соляная кислота — бесцветная дымящая на воздухе жидкость, в ряду $\text{HF} — \text{HCl} — \text{HBr} — \text{HI}$ кислотные и восстановительные свойства усиливаются, а окислительные — ослабевают.

Возможные пути получения

• В промышленности:

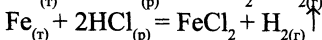
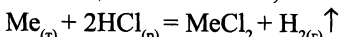


• В лаборатории при слабом нагревании:

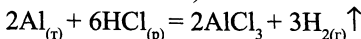


Химические свойства

• Реакции с металлами, стоящими в ряду СЭП до водорода:



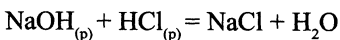
Внимание! В этой реакции FeCl_3 не выделяется, так как имеет место реакция: $\text{FeCl}_3 + \text{H}_{(\text{г})} = \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$ (H — атомарный водород в момент выделения).

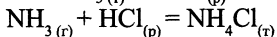
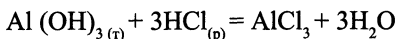


• Реакции с металлами, стоящими в ряду СЭП после водорода:

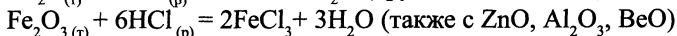
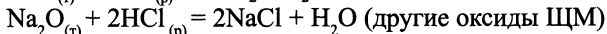
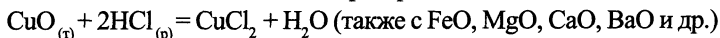


• Реакции с основными и амфотерными гидроксидами:



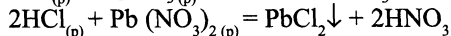
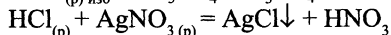
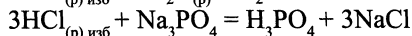
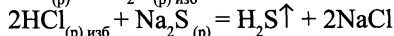
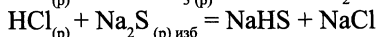
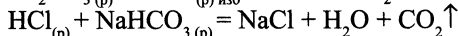
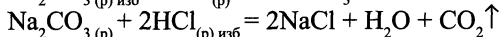
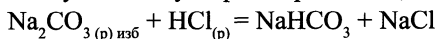


• Реакции с основными и амфотерными оксидами:

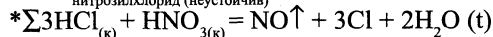
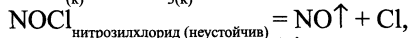
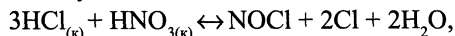


* Fe_3O_4 — смешанно-валентный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ поэтому образует два ряда солей.

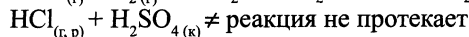
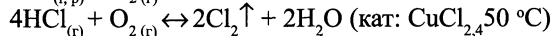
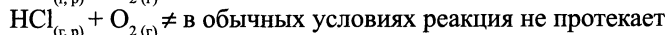
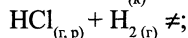
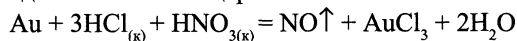
• Реакции с солями и растворами солей (сильная кислота вытесняет слабую кислоту из растворов солей, образуется осадок):



• $\text{HCl}_{(\text{к})}$ с концентрированной азотной кислотой образует «царскую водку»:



***Внимание!** Окислительные свойства «царской водки» определяются образующимся атомарным хлором, который может окислить даже золото — «царя» металлов:



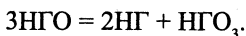
Оксокислоты хлора и их соли

Кроме хлорной HClO_4 , существуют только в разбавленных растворах; $\text{HClO}_{(\text{р})} > \text{HBrO}_{(\text{р})} > \text{HIO}_{(\text{р}) \text{ амфотерна}}$ — кислотные и окислительные свойства убывают; $\text{HClO}_{(\text{р})} > \text{HClO}_{2(\text{р})} > \text{HClO}_{3(\text{р})} >> \text{HClO}_{4(\text{р})}$ —

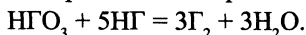
окислительные свойства в обычных условиях убывают; в темноте и на холоду окислительные свойства в ряду $\text{HClO}_{(p)} < \text{HClO}_{2(p)} < \text{HClO}_{3(p)} < \text{HClO}_{4(p)}$ усиливаются; в ряду $\text{HClO}_{(p)} < \text{HClO}_{2(p)}$ слабая < $\text{HClO}_{3(p)}$ средняя < $\text{HClO}_{4(p)}$ сильная кислотные свойства усиливаются; скорость разложения $3\text{HGO} = 2\text{H}\uparrow + \text{HGO}_3$ в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ усиливается; в ряду $\text{HClO}_{3(p)} > \text{HBrO}_{3(p)} > \text{HIO}_{3(p)}$ — сила кислот и окислительные свойства убывают; в ряду $\text{ClO}_3^- = \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$ — окислительные свойства убывают; в ряду $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ растворимость убывает; в ряду $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$ — термодинамическая стабильность усиливается; в ряду $\text{HClO}_{4(п)} > \text{HBrO}_{4(п)} > \text{HIO}_4(\text{H}_5\text{IO}_6)$ сильная > сильная > слабая кислотные свойства убывают; $\text{HClO}_{4(п)}$ в разбавленных растворах окислительные свойства не проявляет: $\text{HClO}_4 < \text{H}_5\text{IO}_6$ сильный — окислительные свойства.

Химические свойства хлорноватистой кислоты (сильный окислитель) и гиперхлоритов

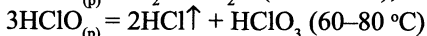
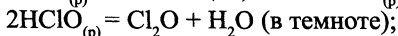
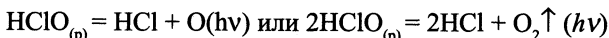
Кислоты НГО сравнительно устойчивы лишь в разбавленных водных растворах, наиболее стабильна HClO . При выделении ее из раствора она разлагается. Являясь очень слабой кислотой, HClO практически не реагирует с CaCO_3 , в ряду $\text{HClO} — \text{HBrO} — \text{HIO}$ сила кислот ослабевает. Растворы HClO и гипохлоритов имеют желто-зеленую окраску и резкий запах. В водном растворе кислоты НГО диспропорционируют



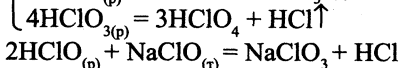
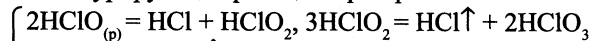
Эта реакция идет очень медленно с участием HClO и быстро для HBrO и HIO . Далее происходит вторичный процесс:

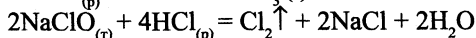
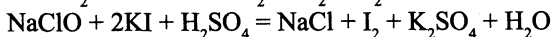
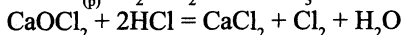
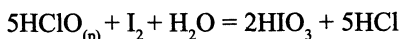


Окислительно-восстановительные свойства:



• Конкурирующие реакции при хранении:

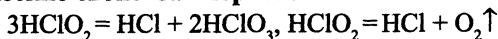




Соли НГО — гипогалогениты — более устойчивы, чем кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре они медленно диспропорционируют:



Химические свойства хлористой кислоты и хлоритов:

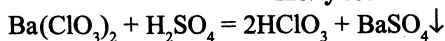


Химические свойства хлорноватой кислоты и хлоратов

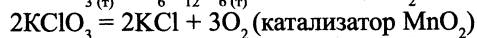
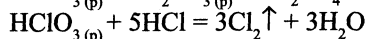
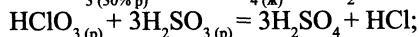
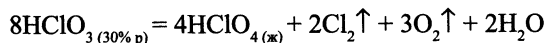
(KClO_3 — бертолетова соль)

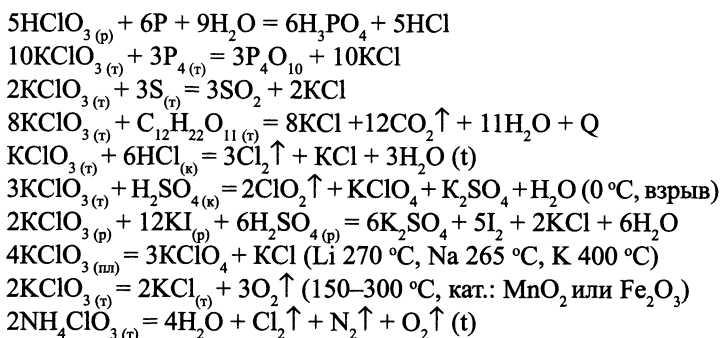
Водные растворы кислот HGO_3 — сильные одноосновные кислоты. HClO_3 в растворе диссоциирует практически нацело. Из кислот данного ряда хлорноватая и бромноватая кислоты HClO_3 и HBrO_3 в свободном виде нестабильны: HClO_3 диспропорционирует на ClO_2 и HClO_4 , HBrO_3 разлагается на H_2O , Br_2 и O_2 , лишь йодноватая кислота HIO_3 — устойчивое (кристаллическое) соединение для HClO_3 и HBrO_3 ангидриды неизвестны. В ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 сила кислот снижается. Все эти кислоты — сильные окислители, окислительная активность кислот в ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 уменьшается, в растворе они не являются окислителями.

Получение



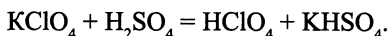
Свойства



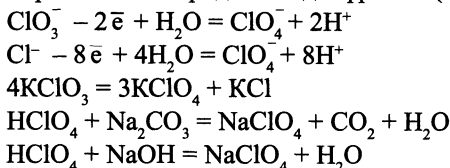


Получение хлорной кислоты и перхлоратов

Хлорная кислота HClO_4 известна в свободном виде. Это подвижная, дымящая на воздухе жидкость, одна из наиболее сильных кислот. Ее получают:

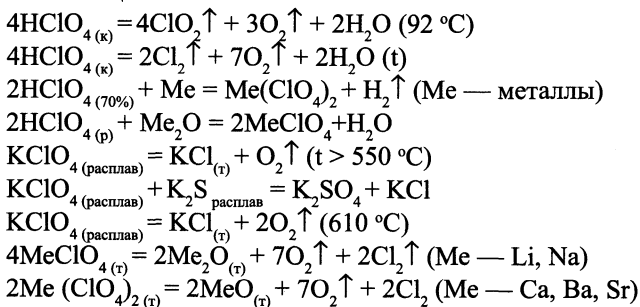


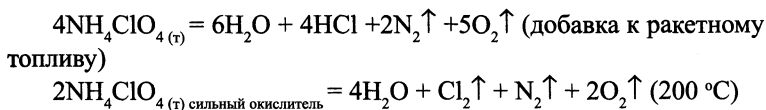
HClO_4 и ее соли получают также электрохимическим окислением хлоратов или хлоридов без диафрагмы (анод — платина):



Свойства хлорной кислоты и перхлоратов

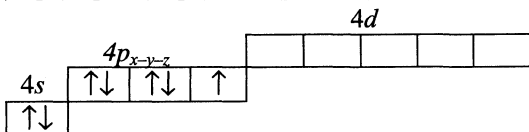
В растворе перхлораты не проявляют окислительных свойств, но в сухом состоянии при повышенной температуре — это одни из наиболее мощных окислителей.





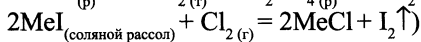
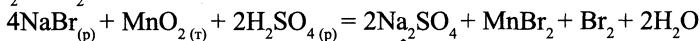
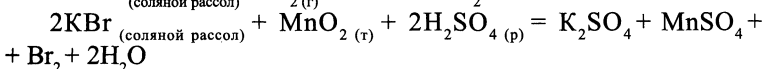
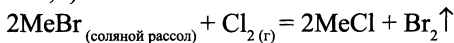
3.2. ХИМИЯ БРОМА, ЙОДА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бром — красно-бурная летучая жидкость, пары имеют резкий удушливый запах, мало растворим в воде, раствор брома в воде — «бромная вода»; йод — черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском и острым запахом, летуч (возгоняется), мало растворим в воде, водный раствор — «йодная вода»; электронная формула брома: $1s^2|2s^2p^6|3s^2p^6d^{10}|4s^2p^5$, электронно-графическая формула:

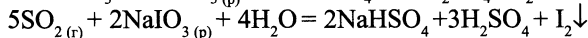
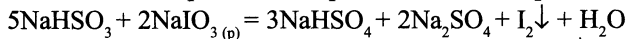


Возможные пути получения

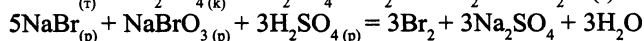
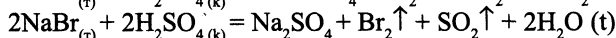
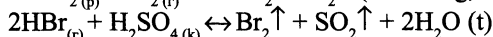
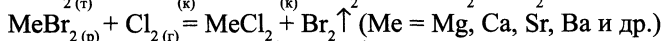
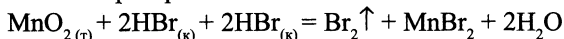
- Из буровых вод и морской воды, содержащих NaBr и KBr (pH = 3,5):

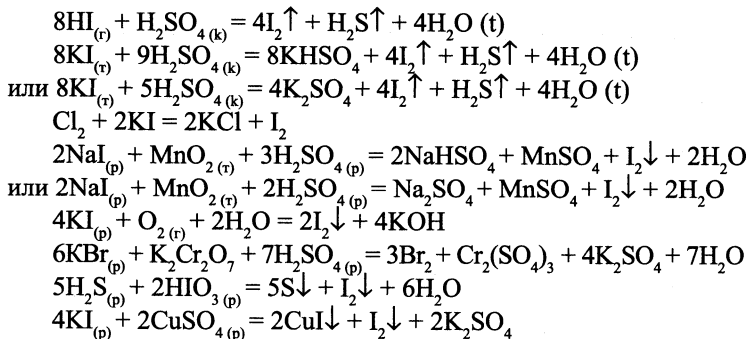


- Из золы водорослей, содержащих йодат натрия:

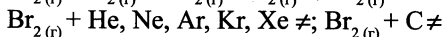
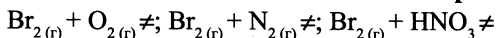


- В лаборатории:

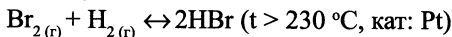




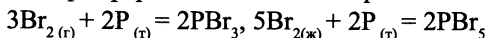
Химические свойства брома



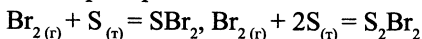
• С водородом реагирует обратимо и при нагревании, поэтому так получать HBr нельзя:



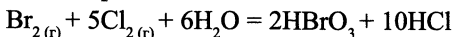
• В фосфоре вспыхивает и сгорает:



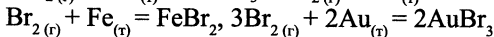
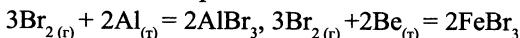
• В сере горит:



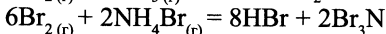
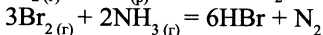
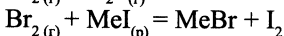
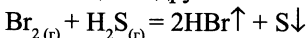
• В хлорной воде окисляется:



• Вспыхивает в реакциях со многими металлами (t):



• Реакции с другими восстановителями:

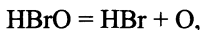


Химические свойства бромной воды

(раствор брома в воде)

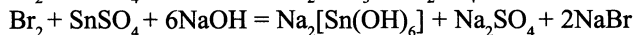
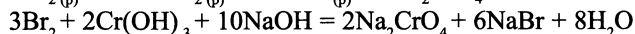
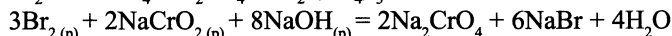
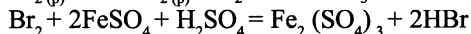
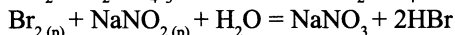
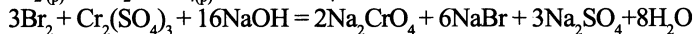
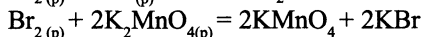
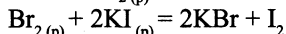
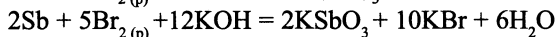
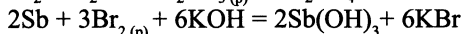
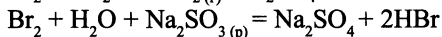
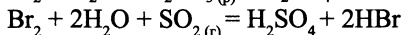
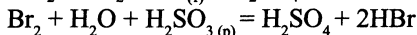
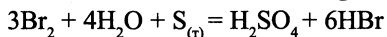
На холоду равновесие реакции $\text{Br}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HBr} + \text{HBrO}$ сильно смещено влево; окислительные свойства проявляются за счет

бромноватистой кислоты, которая, разлагаясь, выделяет атомарный кислород — сильный окислитель:



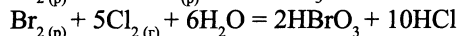
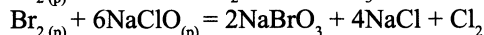
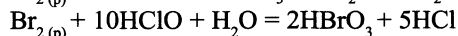
То есть окислительные свойства бромная вода проявляет за счет атомарного кислорода.

Окислительные свойства бромной воды:

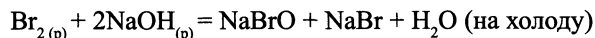


Бромная вода обесцвечивается в реакциях с алкенами, алкинами, алкадиенами, альдегидами, фенолами, ароматическими углеводородами, кроме бензола (см. соответствующие разделы в главе «Органические соединения»).

Восстановительные свойства бромной воды:

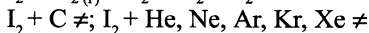
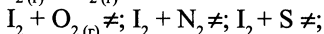
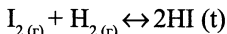


Окислительно-восстановительная двойственность бромной воды:

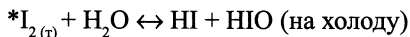


Химические свойства йода

• Равновесие реакции с водородом сильно смещено влево, так получить HI нельзя:

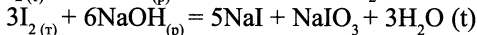
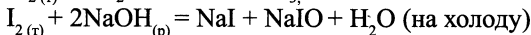
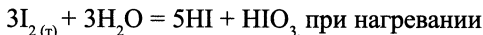


• Йодная вода:

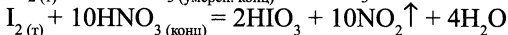
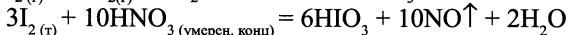
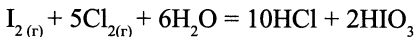


*Равновесие реакции очень сильно смещено влево. Растворимость йода в воде очень мала, поэтому о йодной воде говорят с большой осторожностью.

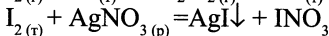
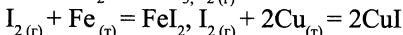
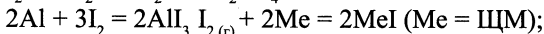
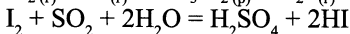
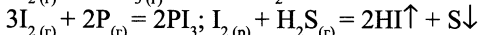
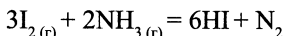
Окислительно-восстановительная двойственность:



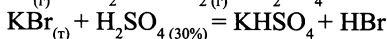
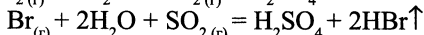
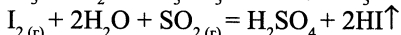
Восстановительные свойства:

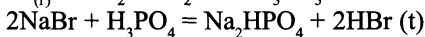
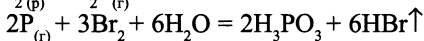
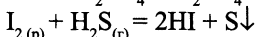
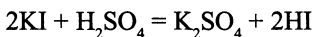


Окислительные свойства:

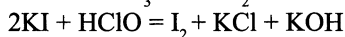
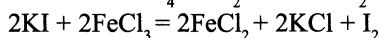
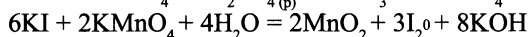
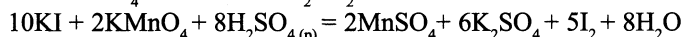
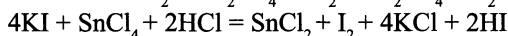
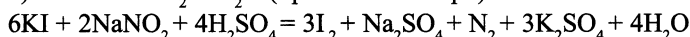
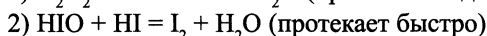
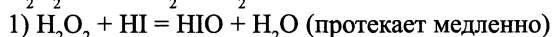
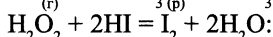
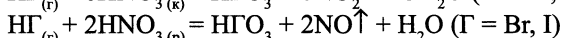
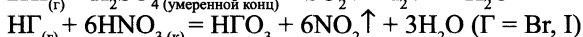
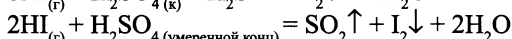
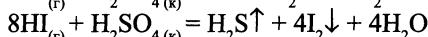
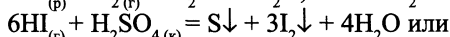
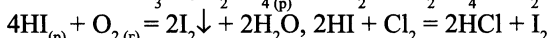
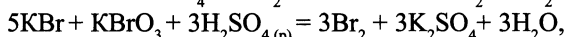
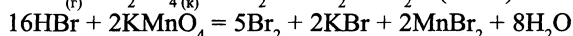
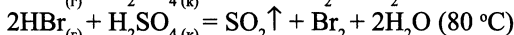
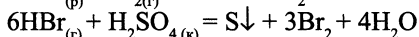
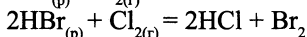
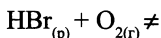
**Галогеноводороды брома и йода**

При обычных условиях — газообразные вещества, очень хорошо растворимые в воде; водные растворы являются сильными кислотами и более сильными восстановителями, чем хлороводород.

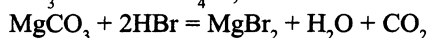
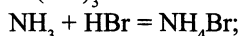
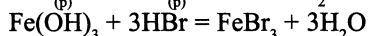
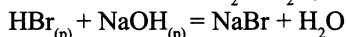
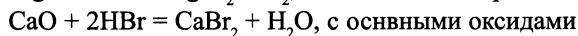
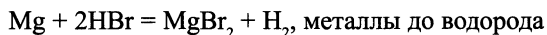
Получение HBr и HI

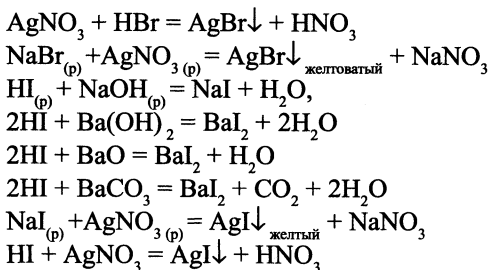


Восстановительные свойства HBr и HI (сильный восстановитель)



Кислотно-основные свойства

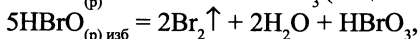
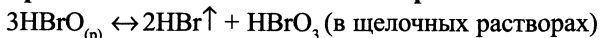




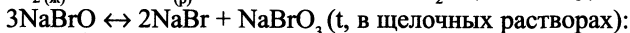
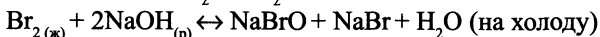
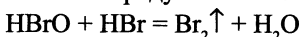
Оксиды и оксокислоты брома и йода

$\text{HIO}_{4(p)} < \text{HIO}_{3(p)}$ — кислотные свойства, $\text{HIO}_{4(p)} > \text{HIO}_{3(p)}$ — окислительные свойства.

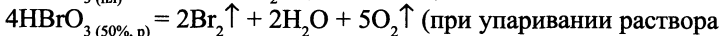
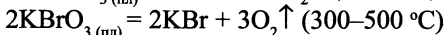
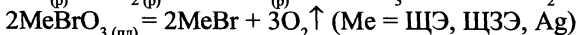
Бромноватистая кислота и гипобромиты:



за счет реакции межмолекулярной конмутации между избыточным HBrO и продуктом HBr :

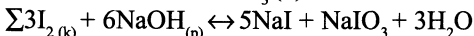
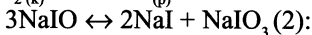
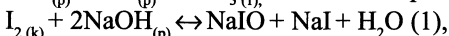
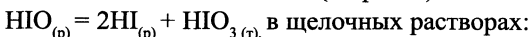
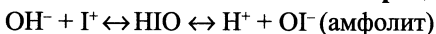


Бромноватая кислота и броматы:

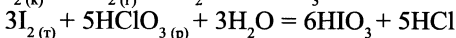
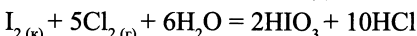


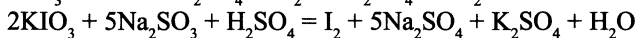
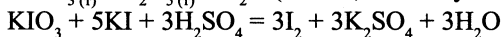
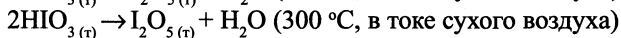
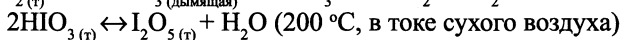
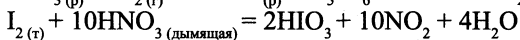
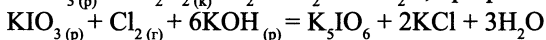
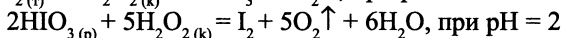
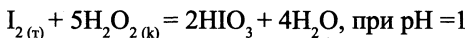
в вакууме)

Йодноватистая кислота и гиперйодиты:

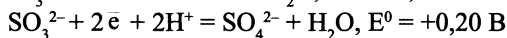
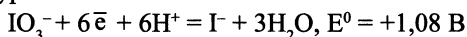


Йодноватая кислота и йодаты:



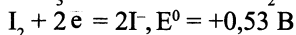
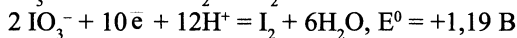


Эта сложная реакция протекает в несколько стадий. На первой стадии йодат-ион, являясь окислителем, в результате реакции восстанавливается до йодид-иона, окисляя сульфит-ион до сульфат-иона по уравнению:



$$\varphi^0_1 = 1,08 - 0,20 = 0,88 \text{ В}$$

Наряду с этим йодат-ион окисляет образующийся в результате реакции йодид-ион с выделением свободного йода:

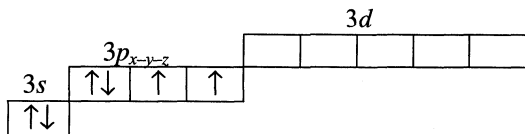


$$\varphi^0_2 = 1,19 - 0,53 = 0,66 \text{ В}$$

Однако из стандартных значений окислительно-восстановительных потенциалов ($\varphi^0_1 > \varphi^0_2$) видно, что взаимодействие йодат-иона с йодид-ионом с выделением свободного йода будет происходить только после полного окисления сульфита.

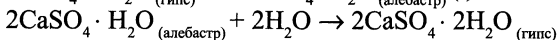
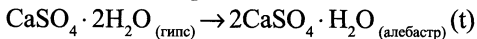
4. ХИМИЯ СЕРЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Аллотропные модификации серы: *ромбическая* (α -сера, циклические молекулы S_8 , более устойчивая, именно в этом виде встречается в природе, $t_{пл} = 112,8^\circ C$, нерастворимые в воде кристаллы лимонно-желтого цвета), *моноклинная* (β -сера, циклические молекулы S_8 , $t_{пл} = 119,3^\circ C$, устойчивая выше $96^\circ C$, почти белые кристаллические пластинки), *пластическая* (каучукоподобная, малоустойчивая, спиральная цепь S_n , коричнево-желтого цвета); кристаллическая решетка молекулярная; в парах: $S_8 \rightarrow S_6$ $450^\circ C$, $S_6 \rightarrow S_4$ $650^\circ C$, $S_4 \rightarrow S_2$ $900^\circ C$, $S_2 \rightarrow S$ $1500^\circ C$; электронная формула: $1s^2|2s^2p^6|3s^23p^4$, электронно-графическая формула:

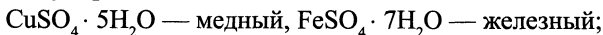


Природные минералы

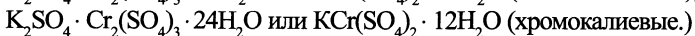
- Гипс, алебастр:



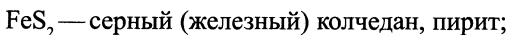
- Купоросы:



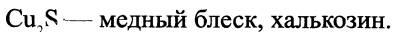
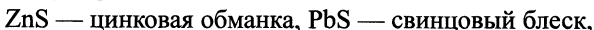
- Квасцы:



- Колчеданы:



- Сульфиды:

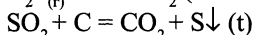
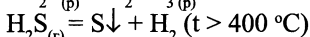
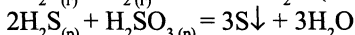
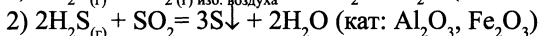
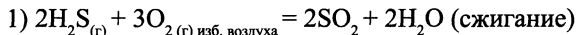


Получение серы

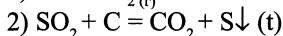
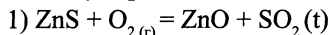
В промышленности:

• через скважины самородную серу расплавляют перегретым паром (150 °C) и выдавливают из-под земли сжатым воздухом.

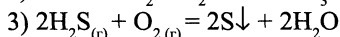
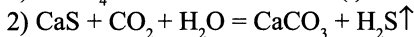
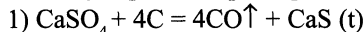
• Из природных газов:



• Из сульфидов:



• Из сульфатов (карботермия):



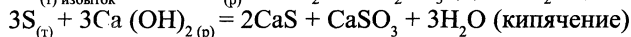
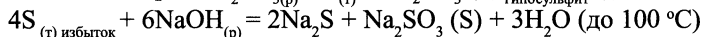
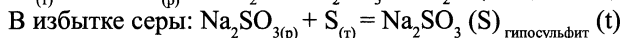
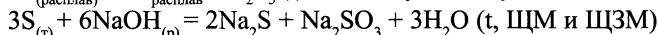
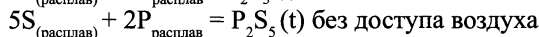
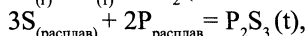
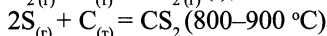
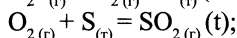
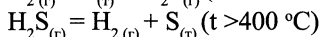
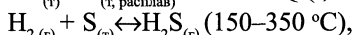
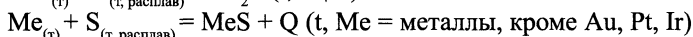
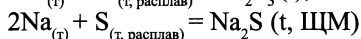
В лаборатории:

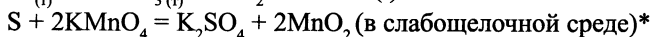
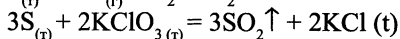
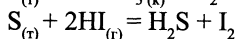
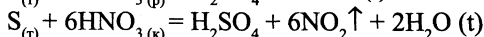
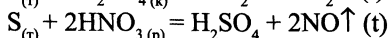
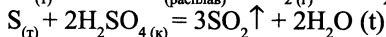
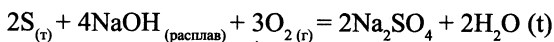
• из водных растворов:



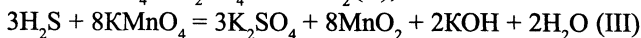
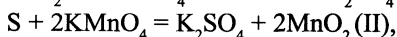
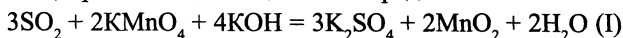
Окислительно-восстановительные свойства серы

• окислительные свойства:

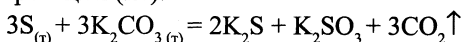




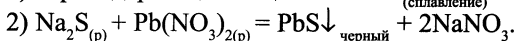
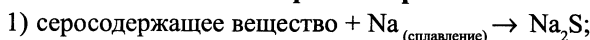
*Вещество, при помощи которого создается определенная среда, не всегда входит в окончательное уравнение реакции, например реакции, протекающие в щелочной среде:



Таким образом, с точки зрения подбора коэффициентов вводимая в систему для создания определенной среды щелочь или кислота ведет себя подобно воде: она может участвовать в реакции (I), не участвовать в ней (II) или даже дополнительно получаться в результате реакции (III).



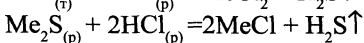
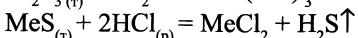
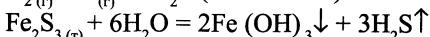
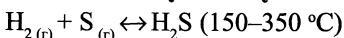
Открытие серы

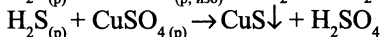
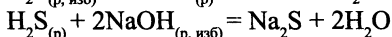
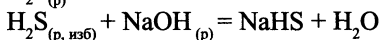
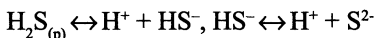


Сероводород H_2S

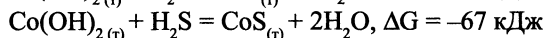
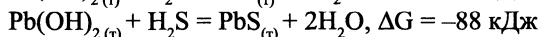
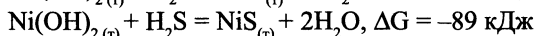
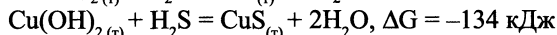
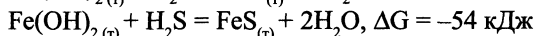
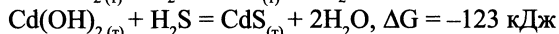
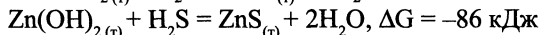
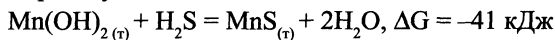
H_2S — ядовитый бесцветный газ с неприятным запахом, очень токсичен; водный раствор H_2S является слабой кислотой; sp^3 -гибридизация атома серы, валентный угол составляет 92° , молекула имеет угловое строение; в ряду $H_2S < H_2Se < H_2Te$ сила кислот и восстановительные свойства усиливаются.

Возможные пути получения:

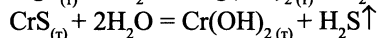
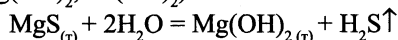


Кислотно-основные свойства:**Растворение слабых оснований в сероводороде.**

Рассмотрены вопросы взаимодействия слабых оснований с сероводородом. С точки зрения термодинамики показано, что некоторые слабые основания растворяются в сероводороде с образованием нерастворимых в воде сульфидов, другие сульфиды необратимо гидролизуются.



Произведения растворимости этих сульфидов значительно ниже, чем гидроксидов, и в воде практически не растворяются. Сероводород растворяет те гидроксиды, произведение растворимости которых больше 10^{-20} . Исключением являются те гидроксиды металлов, сульфиды которых полностью гидролизуются. Например, $(\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Cr}(\text{OH})_2)$:



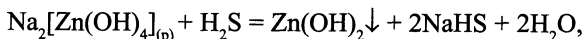
Ниже показано, что в представленном ряду слабых оснований

$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{т})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
$6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-20}$

AuOH//	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$7,9 \cdot 10^{-20}$	$6,3 \cdot 10^{-22}$	$3 \cdot 10^{-26}$	$1,4 \cdot 10^{-27}$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-32}$	$6,3 \cdot 10^{-38}$

с сероводородом могут реагировать только те, которые расположены до гидроксида бериллия.

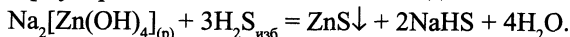
В ходе реакции нейтрализации гидроксокомплексов гидроксидов, расположенных до бериллия, вначале выпадает осадок гидроксида:



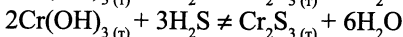
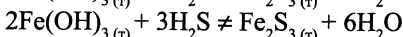
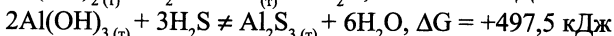
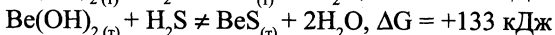
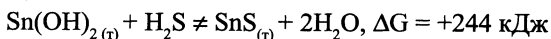
который затем растворяется в избытке H_2S с образованием менее растворимого сульфида:



Суммарную реакцию можно записать в виде:

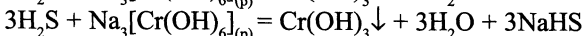
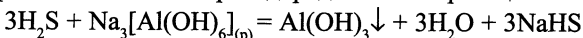


Основания от гидроксида бериллия не растворяются в сероводороде:



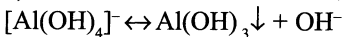
Это значит, что сульфиды MgS , SnS , BeS , CrS , Al_2S_3 , Fe_2S_3 и Cr_2S_3 необратимо гидролизуются и в водных растворах не могут быть получены.

Поэтому представленные гидроксиды полностью осаждаются из гидроксокомплексов сероводородом за счет реакций нейтрализации:

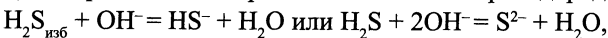


Эти реакции нейтрализации можно представить следующими схемами:

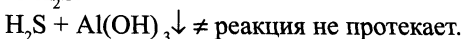
1) диссоциация анионного гидроксокомплекса в растворе:



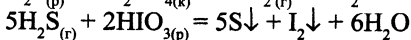
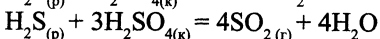
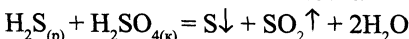
2) нейтрализация гидроксид-ионов OH^- сероводородом:

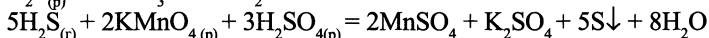
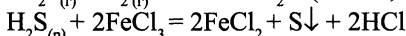
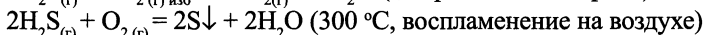
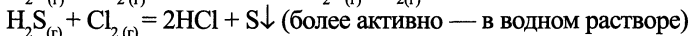
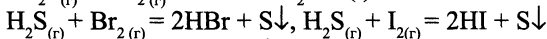
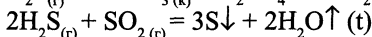
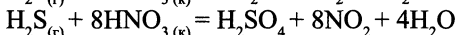
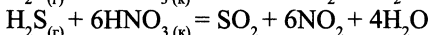
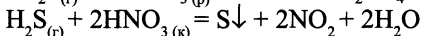
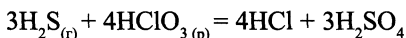


В осадок выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$, так как не растворяется даже в избытке H_2S :

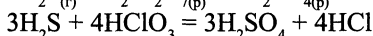
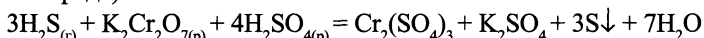


Восстановительные свойства

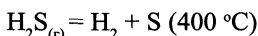




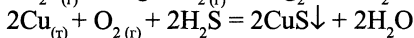
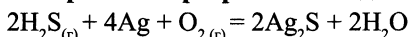
лочной среде)



Окислительно-восстановительная двойственность:



Почернение серебряных и медных изделий:

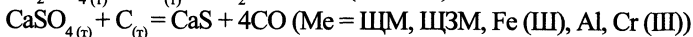
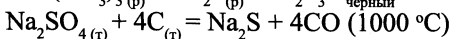
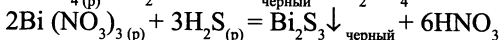
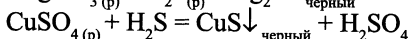
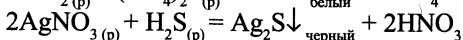
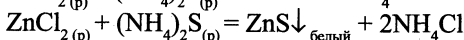
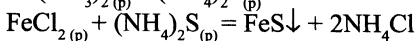
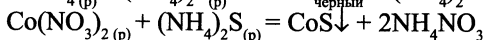
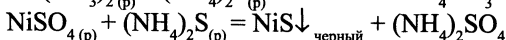
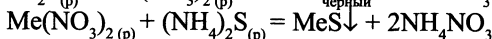
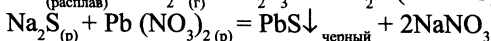
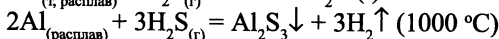
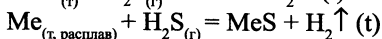
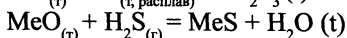
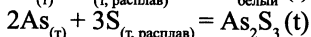
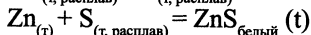
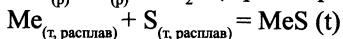
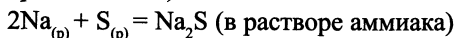


Получение и свойства сульфидов

- растворимые в воде Me_2S и MeS образованы ЩМ, ЩЗМ и NH_4^+ ;
- растворимые в $\text{HCl}_{(\text{p})}$ сульфиды: MeS , Me_2S_3 ($\text{Me} = \text{Mn, Fe, Zn, Co, Ni, La}$);
- растворимые в HNO_3 сульфиды: MeS , Me_2S_3 ($\text{Me} = \text{Ag, Cd, Cu, Pb, Sn, Bi}$);
- растворимые в HNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(\text{p})}$ сульфиды: $\text{Э}_2\text{S}_3$, ЭS_2 , $\text{Э}_2\text{S}_3$: ($\text{Э} = \text{As, Sb, Sn, Ge, Mo}$).

Нерастворимые сульфиды имеют специфическую окраску, по которой можно определить тот или иной сульфид: MnS — телесный (розовый), ZnS — белый, PbS — черный, Ag_2S — черный, CdS — лимонно-желтый, SnS — шоколадный, HgS (метакиноварь) — черный, HgS (киноварь) — красный, Sb_2S_3 — оранжевый, Bi_2S_3 — черный.

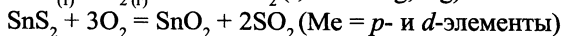
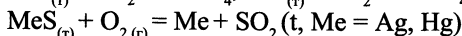
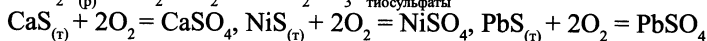
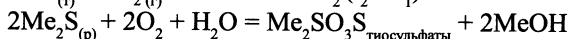
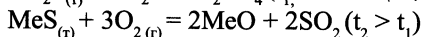
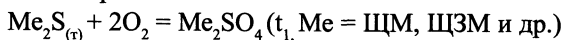
Некоторые сульфиды (CuS , Cu_2S , Ag_2S , HgS , PbS , CdS , Sb_2S_3 , SnS) устойчивы в разбавленных растворах HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH . Но они переводятся в раствор концентрированной азотной кислотой при кипячении (Sb_2S_3 и HgS растворяются труднее всего, причем последний гораздо быстрее растворится в «царской водке»).

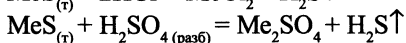
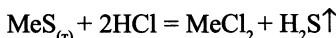


Сульфиды металлов BaS , CaS , MgS , Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Fe_2S_3 в водных растворах не могут быть получены, так как гидролизуются полностью.

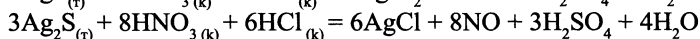
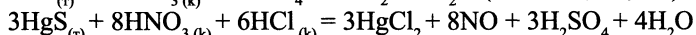
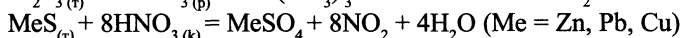
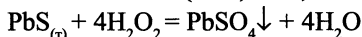
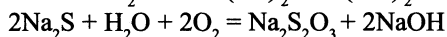
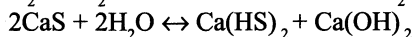
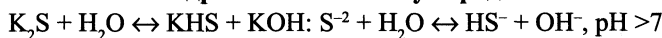
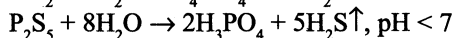
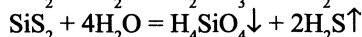
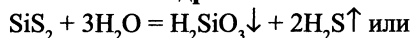
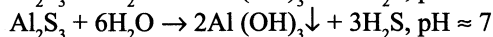
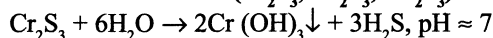
Окисление сульфидов кислородом

Во влажном состоянии при обычной температуре или незначительном нагревании:

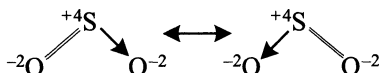


Разложение кислотами-неокислителями

Сульфиды, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах, но растворимые в $\text{HNO}_{3(\text{k})}$, H_2O_2 и $[\text{HNO}_{3(\text{k})} + 3\text{HCl}_{(\text{k})}]$ (ZnS , CuS , CdS , PbS , Ag_2S)

**Гидролиз основных сульфидов****Гидролиз кислотных сульфидов****Гидролиз растворимых амфотерных сульфидов****Диоксид серы SO_2 (оксид серы IV)**

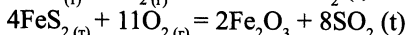
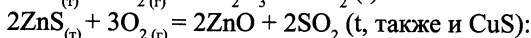
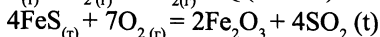
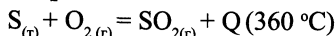
SO_2 — газ с резким запахом, токсичен, легко сгущается в жидкость; хорошо растворяется в воде, кислотный оксид; атом серы в нем подвержен sp^2 -гибридизации, валентный угол составляет 120° , атомы образуют равнобедренный треугольник:



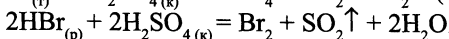
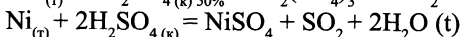
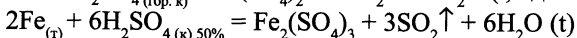
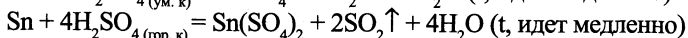
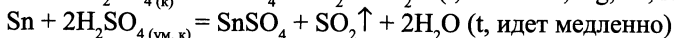
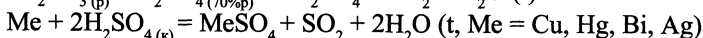
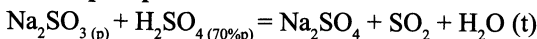
Одна связь образуется по донорно-акцепторному механизму (показано стрелкой), а две другие — по обменному механизму (двойные связи), в которой трехцентровая π -связь делокализована между тремя атомами, две σ -связи являются двухцентровыми.

Возможные пути получения

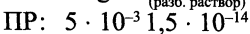
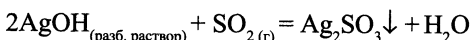
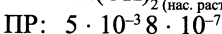
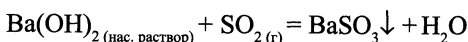
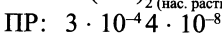
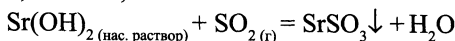
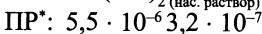
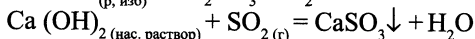
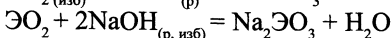
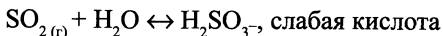
В промышленности:



В лаборатории:

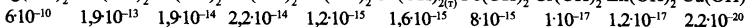
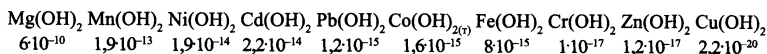


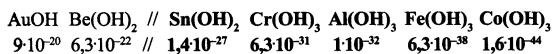
Кислотные свойства



PP* — произведение растворимости.

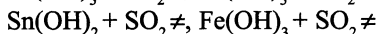
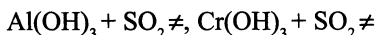
В представленном ряду слабых оснований (указаны PP — произведение растворимости):



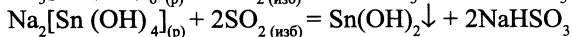
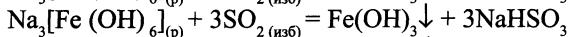
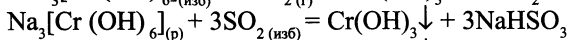
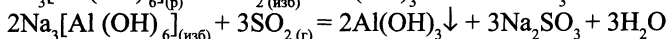
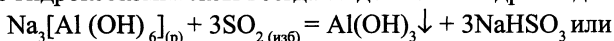


с сернистой кислотой могут реагировать только те, которые расположены до $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Из представленного ряда следует, что **основания, стоящие в ряду правее гидроксида бериллия**, имеющие очень низкие значения произведения растворимости **не взаимодействуют с сернистой кислотой**:

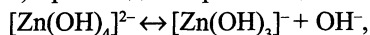


Поэтому при пропускании углекислого газа через их растворимые гидроксокомплексы всегда выделяются гидроксиды:

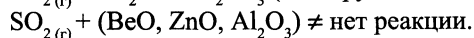
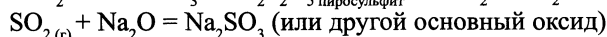
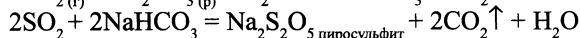
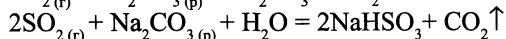
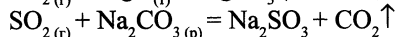
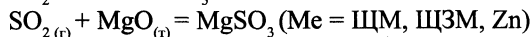
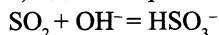


Эти реакций относятся к реакциям нейтрализации:

1) происходит обратимая диссоциация аниона:

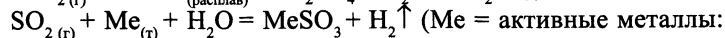
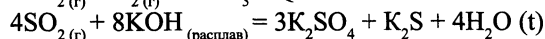
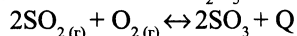


2) идет нейтрализация щелочи:

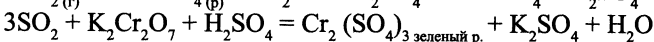
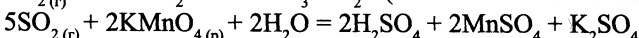
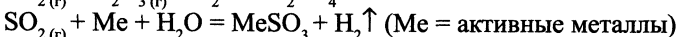
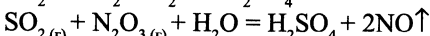
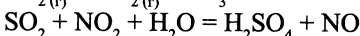
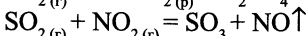
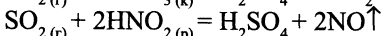
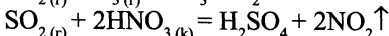
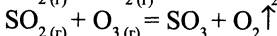
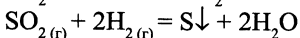
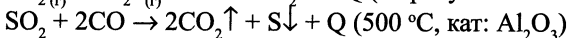
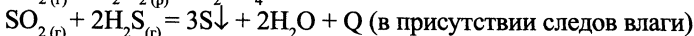
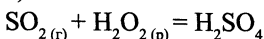
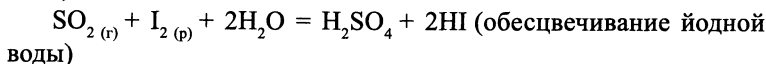
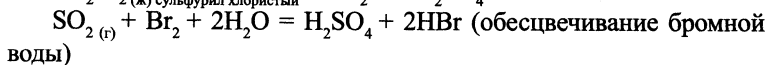
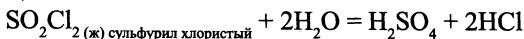
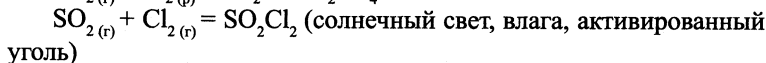
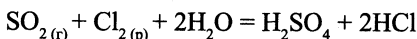


Окислительно-восстановительные свойства

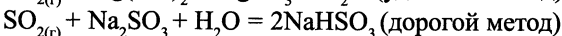
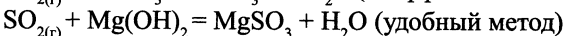
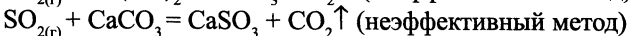
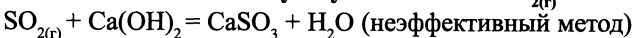
SO_2 окисляют в производстве серной кислоты (контактный метод, 500°C , кат: Pt , V_2O_5 или Fe_2O_3):



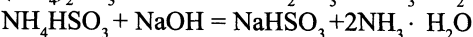
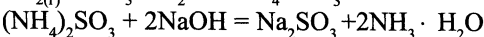
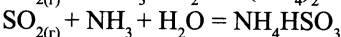
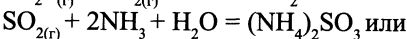
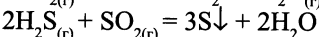
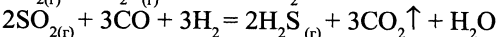
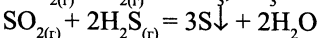
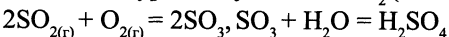
Zn, Mg)



Возможные пути улавливания $\text{SO}_{2(\text{r})}$



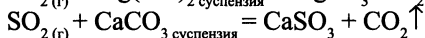
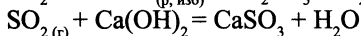
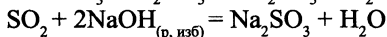
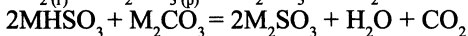
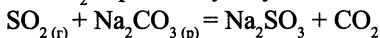
• высокий уровень удаления SO_2 (кат: Pt, V_2O_5 , Fe_2O_3):



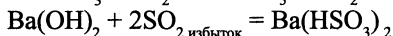
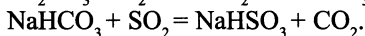
Сернистая кислота H_2SO_3 (триоксосульфат (IV) водорода), сульфиты

Сернистая кислота слабая, существует только в разбавленных водных растворах, из водного раствора не выделена; атомная частица серы в SO_3^{2-} находится в sp^2 -гибридизации, валентный угол составляет 120° .

• Средние сульфиты щелочных металлов получают взаимодействием водного раствора M_2CO_3 или MOH с SO_2 , а MSO_3 — пропуская SO_2 через водную суспензию MCO_3 или $\text{M}(\text{OH})_2$.

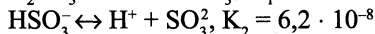


• Гидросульфиты получают по реакциям:



• Кислотно-основные свойства

Сернистый ангидрид SO_2 — кислотный оксид, при растворении в воде образует двухосновную сернистую кислоту H_2SO_3 средней силы, которая существует только в разбавленных водных растворах. Диссоциирует соответственно по двум ступеням:

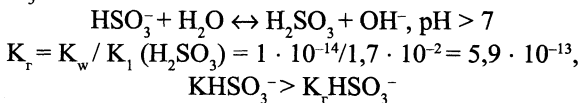


По первой ступени диссоциации она ведет себя как кислота средней силы, а по второй — как слабая кислота. Образует соответственно два ряда солей — *сульфиты* и *гидросульфиты*. Сульфиты аммония и щелочных металлов хорошо растворимы в воде. В водных растворах они гидролизуются по первой ступени по аниону с образованием щелочной среды:



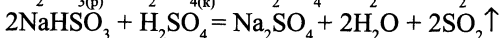
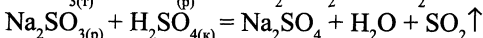
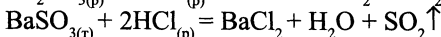
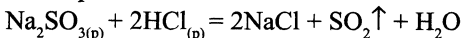
Сульфиты щелочноземельных и некоторых других металлов практически нерастворимы в воде. Из кислых в свободном состоянии выделены лишь гидросульфиты щелочных металлов. Остальные гидросульфиты существуют только в водных растворах.

Водные растворы гидросульфитов имеют не щелочную, а кислую среду, как и дигидрофосфаты, так как константа диссоциации иона HSO_3^- ($K = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $\text{pH} < 7$) больше, чем константа гидролиза иона HSO_3^- :

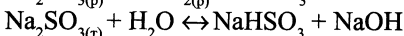
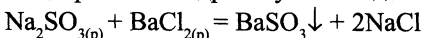


При хранении растворов сернистой кислоты и сульфитов необходимо исключить доступ воздуха, иначе сернистая кислота, медленно поглощая кислород, окислится до серной.

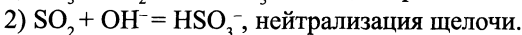
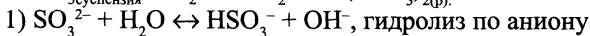
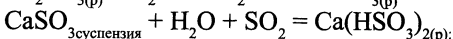
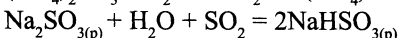
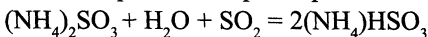
Легко разлагаются сильными кислотами с выделением SO_2 :



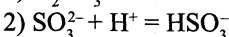
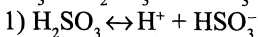
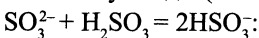
Подвергаются гидролизу и осаждаются из растворов



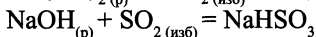
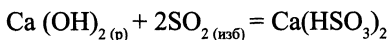
В избытке сернистого газа растворимые и нерастворимые сульфиты растворяются как за счет гидролиза сульфит-иона, так и за счет нейтрализации с образованием растворимого гидросульфита (кислые соли):



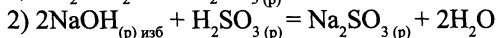
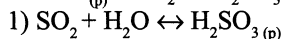
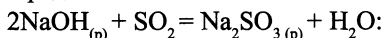
Образование кислой соли в этих реакциях можно объяснить с точки зрения протонной теории. Сульфит-ион SO_3^{2-} является сильным основанием (акцептор протона), так как гидросульфит-ион HSO_3^- — очень слабая кислота. Поэтому в кислой среде имеет место реакция протонизации — перенос протона от сернистой кислоты, а не от молекул воды (см. выше), к сульфит-ионам:



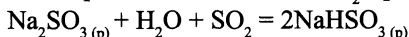
Поэтому в избытке сернистого газа можно записать также следующие реакции нейтрализации:



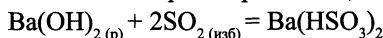
Образование кислой соли в избытке сернистого газа можно объяснить следующим образом. При введении сернистого газа в раствор щелочи последний оказывается в избытке, поэтому образуется средняя соль:



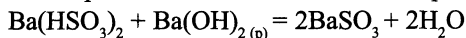
Если продолжать введение SO_2 в раствор, получим:



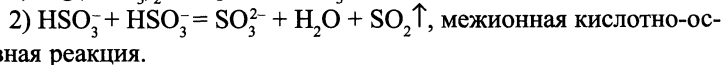
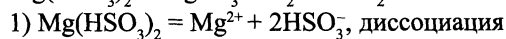
Наоборот, если в насыщенный водный раствор сернистого газа внести по каплям раствор щелочи, то получим:



Если продолжать введение щелочи в раствор, получим:



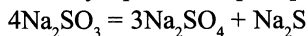
Гидросульфиты при легком нагревании вновь превращаются в средние сульфиты за счет внутримолекулярного (межионного) кислотно-основного взаимодействия:



При дальнейшем нагревании без доступа воздуха сульфиты ЩЗМ разлагаются:

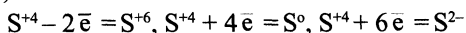


а сульфиты ЩМ межмолекулярно диспропорционируют:



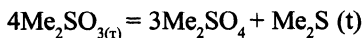
Окислительно-восстановительные свойства

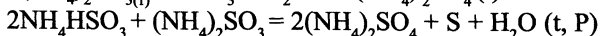
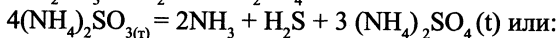
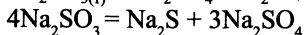
Сульфиты и сернистая кислота способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства:



Окислительно-восстановительная двойственность:

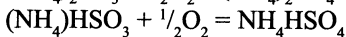
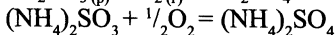
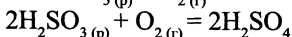
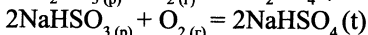
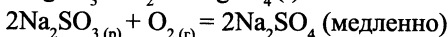
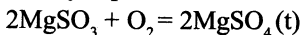
• диспропорционируют межмолекулярно на сульфиды и сульфаты:





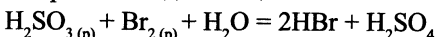
Восстановительные свойства

• При нагревании или хранении на воздухе сульфиты окисляются до сульфатов:

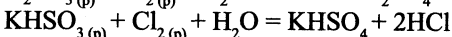
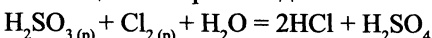


Сульфиты и сернистая кислота — относительно хорошие восстановители, окисляются в растворах окислителей до серной кислоты и сульфатов соответственно.

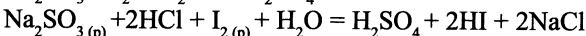
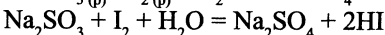
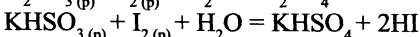
• Бромная вода обесцвечивается:



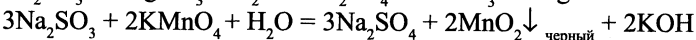
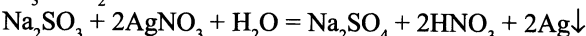
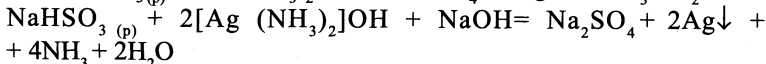
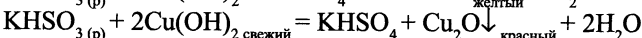
• Реакция с хлорной водой:



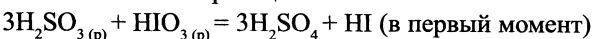
• Йодная вода обесцвечивается:

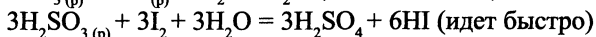
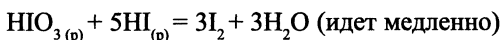


• Образуются осадки:

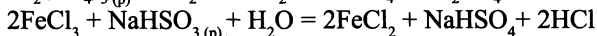
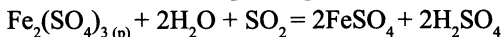


• Колебательные реакций:

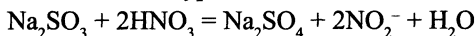




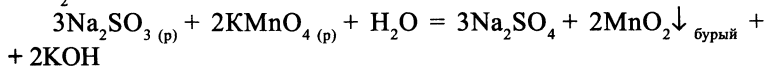
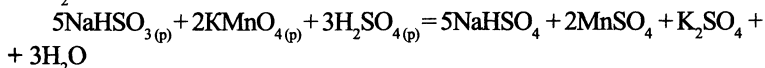
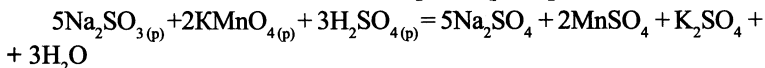
• Обесцвечивание раствора:



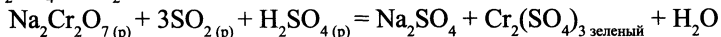
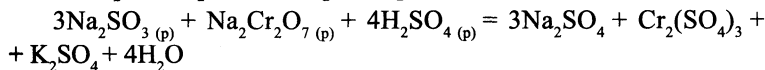
• Выделение бурого газа:



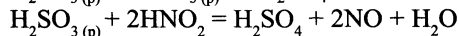
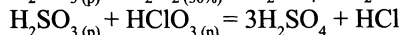
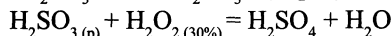
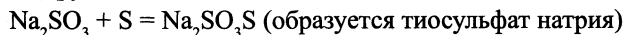
• Обесцвечивание малинового раствора перманганата:



• Переход оранжевого раствора в зеленый:

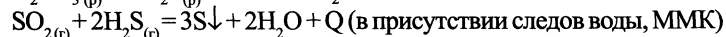
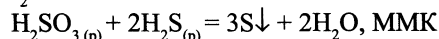
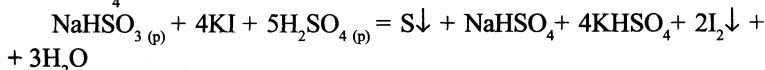
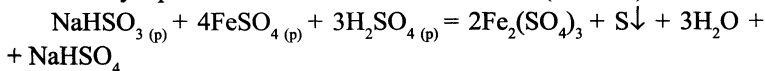


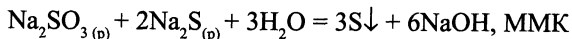
• Другие восстановительные свойства:



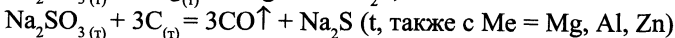
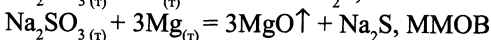
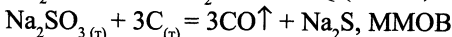
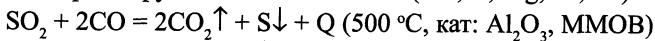
Окислительные свойства

В растворах восстановителей сульфиты проявляют окислительные свойства по схемам межмолекулярной конмутации (ММК) и межмолекулярного окисления-восстановления (ММОВ):

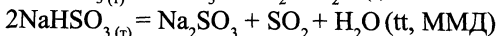
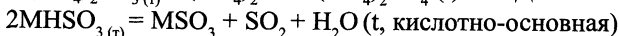
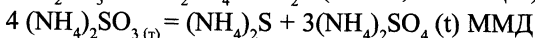
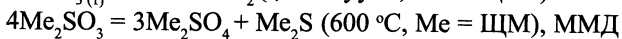
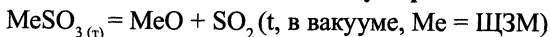




• В среде других восстановителей (CO, C, Mg, Al, Zn):



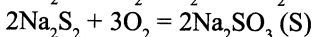
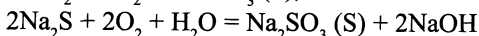
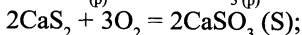
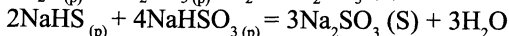
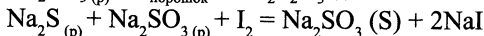
Разложение сульфитов



Серноватистая (тиосерная) кислота $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$, гипосульфиты (тиосульфаты)

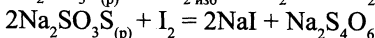
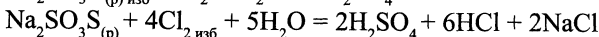
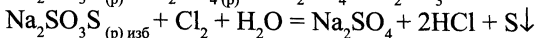
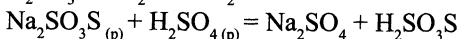
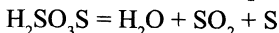
$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{S})$ — сильная (сильнее серной), неустойчивая кислота, из водных растворов не выделяется, тиосульфаты — сильные восстановители.

Получение



Химические свойства

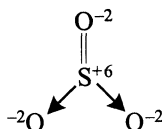
При комнатной температуре $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$ неустойчива и разлагается:



тетратионат натрия

Триоксид серы SO_3 (оксид серы (VI))

SO_3 — бесцветная летучая легкоподвижная жидкость, кислотный оксид; сильный окислитель, характерна sp^2 -гибридизация атомной частицы серы, валентный угол составляет 120° , молекула имеет треугольное плоскостное строение:

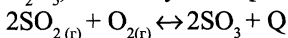


Образуются три двухцентровые σ -связи (две из них образуются по донорно-акцепторному механизму) и одна четырехцентровая π -связь, делокализованная между четырьмя атомами (на схеме это не указано).

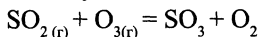
Возможные пути получения

При непосредственном взаимодействии $\text{S} + \text{O}_2$ не образуется SO_3 , так как при этих условиях он разлагается до SO_2 .

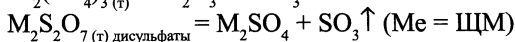
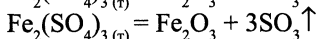
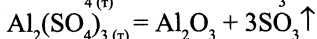
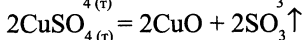
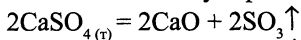
- Контактный метод ($450\text{--}500^\circ\text{C}$, кат: Pt — использовали раньше, V_2O_5) используют в производстве серной кислоты:



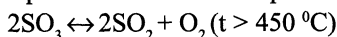
- Получение чистого SO_3 из SO_2 :



- Разложением сульфатов при умеренном нагревании (450°C):



При более сильном нагревании ($t > 450^\circ\text{C}$):

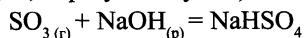


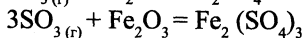
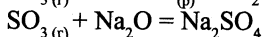
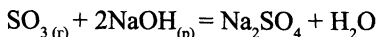
Кислотно-основные

и окислительно-восстановительные свойства

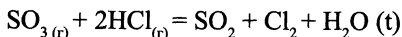
- Кислотные свойства:

$\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 90 \text{ кДж/моль}$ ($\text{SO}_{3(\text{r})}$ плохо поглощается водой, образуется туман)



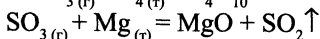
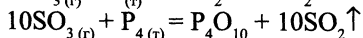
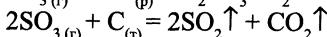
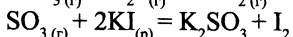
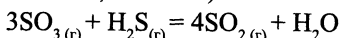


• Окислительные свойства:

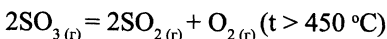


$\text{SO}_{3(r)} + 2\text{HBr}_{(r)} = \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (0 °C, HBr более сильный восстановитель, чем HCl)

$\text{SO}_{3(r)} + 8\text{HI}_{(r)} = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (0 °C, HI более сильный восстановитель, чем HBr)



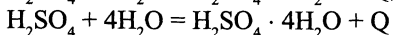
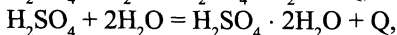
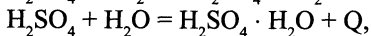
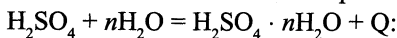
• Окислительно-восстановительная двойственность:



Серная кислота H_2SO_4 (тетраоксосульфат (VI) водорода), сульфаты (тетраоксосульфаты (VI))

H_2SO_4 — вязкая маслянистая жидкость без запаха и цвета; ее водный раствор является сильной кислотой по первой ступени диссоциации, средней — по второй ступени диссоциации; концентрированная кислота является сильным окислителем за счет S^{+6} , разбавленная — окислителем за счет H^+ ; $t_{\text{пл}} = 10,4^\circ\text{C}$, $c = 1,84$ г/мл, $t_{\text{кип}} = 338^\circ\text{C}$; характерна sp^3 -гибридизация атома серы, валентный угол S—O составляет $109^\circ 5'$.

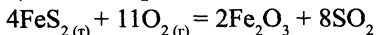
С серной кислотой надо обращаться **ОЧЕНЬ АККУРАТНО**: при ее разбавлении необходимо приливать **кислоту в воду**, так как растворение кислоты сопровождается выделением большого количества тепла (стакан, пробирка или колба могут нагреться до 90 градусов!) и выбросом ее из посуды. Связано это с тем, что концентрированная H_2SO_4 энергично реагирует с водой, образуя гидраты и выделяя большое количество энергии:



Возможные пути получения

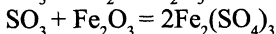
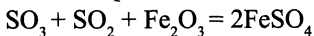
• Получение H_2SO_4 контактным способом (общая схема):
 $(\text{S}, \text{FeS}, \text{FeS}_2) \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow (\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(96-97\%)}) \rightarrow \text{олеум (смесь}$
 пиросерных кислот: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ и др.) $\rightarrow n\text{H}_2\text{SO}_4$:

1) обжиг пирита, 800–900 °C:



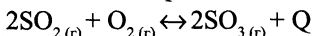
— для очистки SO_2 от примесей его пропускают через раствор H_2SO_4 (300 °C);

— образование SO_3 в процессе обжига нежелательно, так как имеют место реакции:

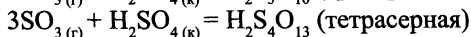
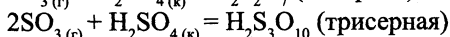
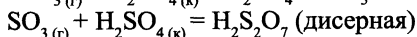
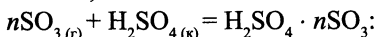


2) каталитическое окисление SO_2 (500–550 °C, кат: $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$)

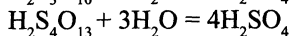
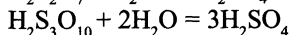
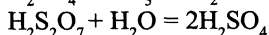
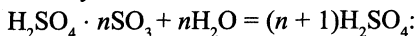
в контактном аппарате:



3) получение олеума — раствора SO_3 в $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ (смесь полисерных кислот) в поглотительной башне:

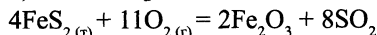


4) получение потребителем кислоты необходимой концентрации из олеума:

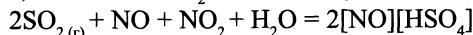


• Получение H_2SO_4 нитрозным (башенным) способом (в настоящее время не используется):

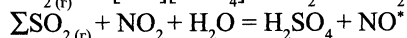
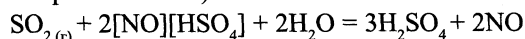
1) обжиг пирита, 800–900 °C:



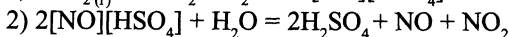
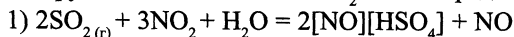
2) окисление SO_2 смесью нитрозных газов:



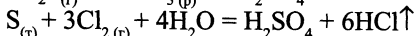
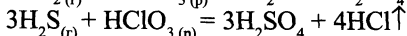
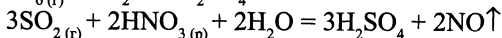
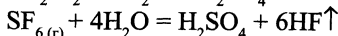
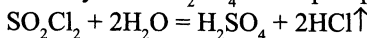
$2[\text{NO}][\text{HSO}_4]$ — гидросульфат нитрозония (нитроза, или нитрозилсерная кислота)



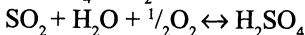
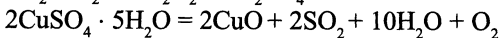
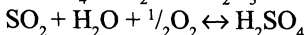
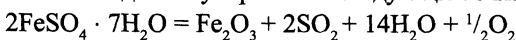
*Вторую стадию окисления SO_2 можно представить еще и так:



• Получение H_2SO_4 в лаборатории:



• Схема получения серной кислоты термическим разложением железного или медного купороса с последующим охлаждением смеси:

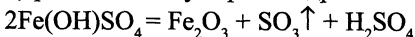


• Способ алхимиков (XVIII в.):

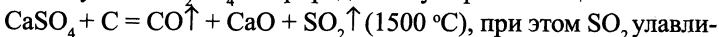
1) медленное окисление пирита во влажном воздухе:



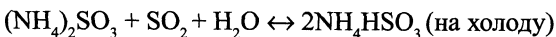
2) разложение сульфата гидроксожелеза (III):



• Получение H_2SO_4 из природного сульфата кальция:



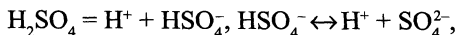
вают так:



Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_2SO_4 и сульфатов

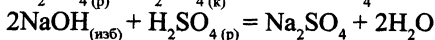
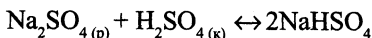
Кислотные свойства:

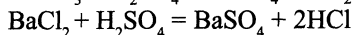
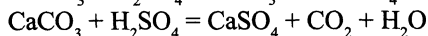
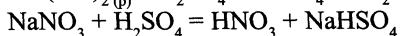
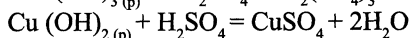
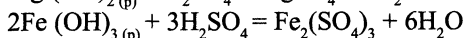
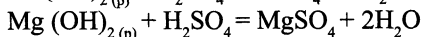
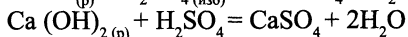
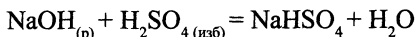
H_2SO_4 — кислота сильная по первой ступени диссоциации, а по второй — средняя:



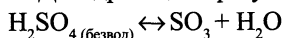
поэтому в концентрированных растворах серной кислоты имеет место реакция $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$.

• Взаимодействие разбавленной серной кислоты с основаниями и солями:



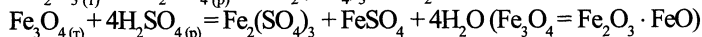
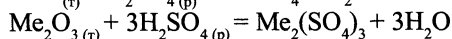
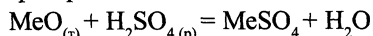


• Дегидратация при умеренном нагревании до 300 °С:

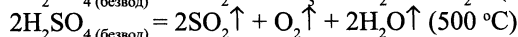
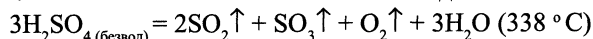


• Взаимодействие разбавленной серной кислоты с основными

и амфотерными оксидами металлов до и после водорода:



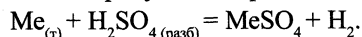
Окислительно-восстановительная двойственность:



Окислительные свойства

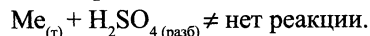
• Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами,

стоящими в ряду до водорода:



$\text{H}_2\text{SO}_{4(p)} + \text{Pb} \neq$ реакция не протекает, так как PbSO_4 не растворяется в H_2SO_4 .

• Разбавленная серная кислота с металлами, стоящими в ряду правее водорода, не взаимодействует:



• На холоду в концентрированной серной кислоте Fe, Al, Cr, Co, Ni, Ba пассивируются и реакция не протекает.

С Au, Pt, Ir, Rh, Ta реакция не протекает.

• Концентрированная серная кислота с активными металлами восстанавливается тем глубже, чем концентрированнее кислота:

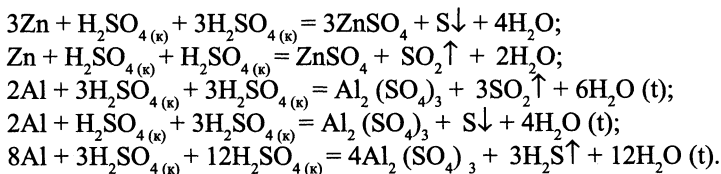
ЩМ + $\text{H}_2\text{SO}_{4(к)} = \text{H}_2\text{S}$ (или S, или SO_2 — в зависимости от концентрации);

ЩЗМ + $\text{H}_2\text{SO}_{4(к)} = \text{H}_2\text{S}$ (или S, или SO_2 — в зависимости от концентрации);

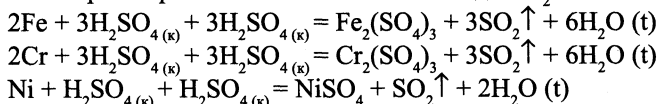


Продукты восстановления $\text{H}_2\text{SO}_{4(k)}$ металлами

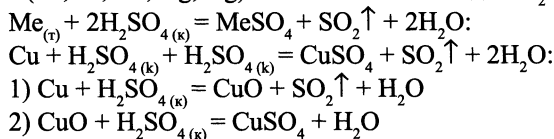
Металлы	Ca	Mg	Zn	Al	Fe	Cr	Sn	Pb	Co	Ni	Cu	Hg
	активные металлы				металлы средней активности						малоактивные	
Разбавленная H ₂ SO ₄	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	—	H ₂	H ₂	—	—
Концентрированная H ₂ SO ₄	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S t °C	H ₂ S t °C	SO ₂ t °C	SO ₂ t °C	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂



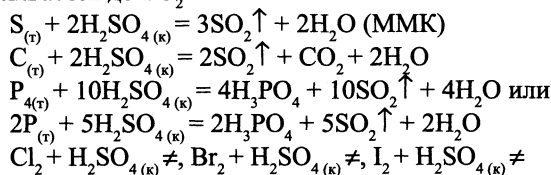
• Концентрированная серная кислота с металлами средней активности при нагревании восстанавливается до SO_2 :



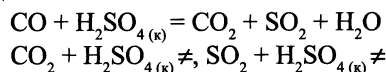
• Концентрированная серная кислота с малоактивными металлами (Sb, Bi, Cu, Ag, Hg) восстанавливается до SO_2 :



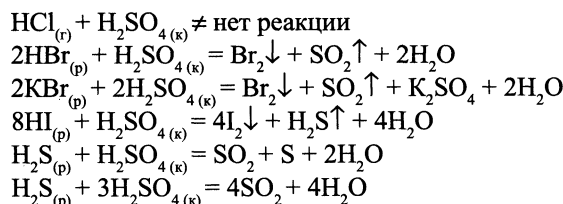
• Концентрированная серная кислота с неметаллами восстанавливается до SO_2 :



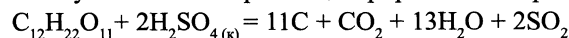
• Взаимодействие концентрированной серной кислоты с оксидами неметаллов:



• Взаимодействие концентрированной серной кислоты с кислотами-восстановителями:

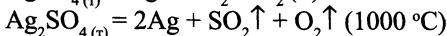
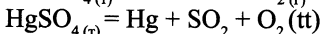
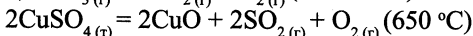
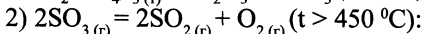
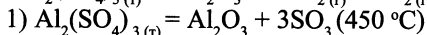
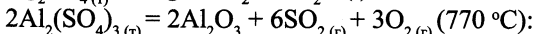
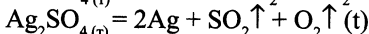
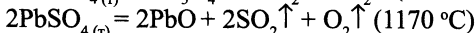
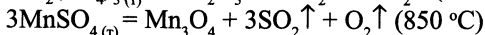
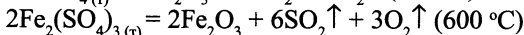
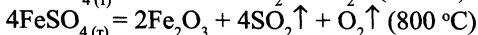
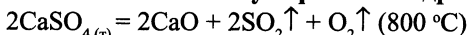


• Обугливание сахара концентрированной серной кислотой:



- Обугливание целлюлозы концентрированной серной кислотой:
 $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2SO_{4(к)} = 5nC + nCO + nSO_2 + 6nH_2O$

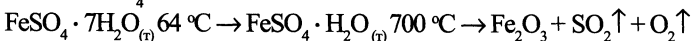
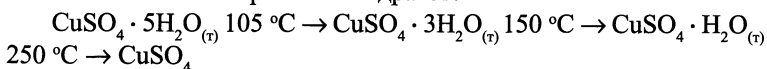
Разложение сульфатов и гидросульфатов



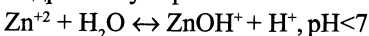
Сульфаты щелочных металлов при нагревании плавятся без разложения:



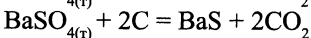
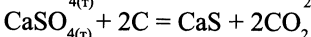
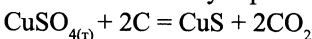
Обезвоживание кристаллогидратов:



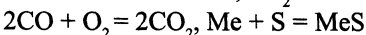
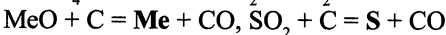
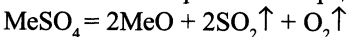
Гидролиз сульфатов слабых оснований:



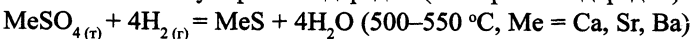
Восстановление сульфатов раскаленным углеродом:



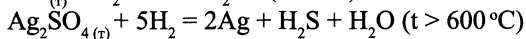
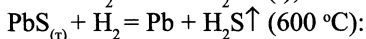
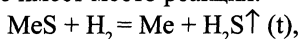
Связаны они с протеканием ряда последовательных реакций:



Восстановление сульфатов водородом (атомарным водородом):



Внимание! В избытке водорода и при более высокой температуре имеет место реакция:



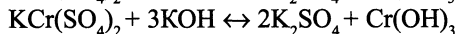
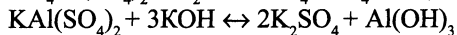
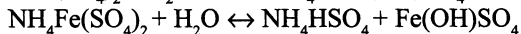
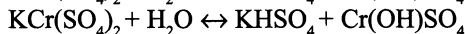
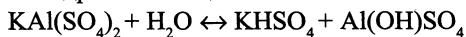
Квасцы

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмокалиевые,

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хромокалиевые,

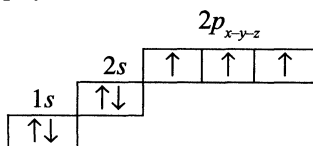
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — железоаммониевые

• гидролиз квасцов:



5. ХИМИЯ АЗОТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Азот — газ без вкуса, цвета и запаха, Очень мало растворимый в воде; энергия диссоциации тройной связи ($\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow 2\text{N}$) = 945 кДж/моль, термическая диссоциация — при $t > 3000^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = -210^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$; объемная доля азота в воздухе — 78,1%; азот является p -элементом. В соответствии с электронным строением $1s^2|2s^2p^3|$ и электронно-графической формулой:

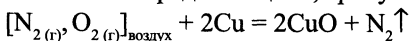


Валентными являются четыре орбитали внешнего энергетического уровня, за счет которых могут образоваться максимум четыре связи. Поэтому азот в соединениях проявляет максимальную валентность (IV). В связи с тем, что на валентных орбиталях имеется пять электронов, максимальная степень окисления составляет +5.

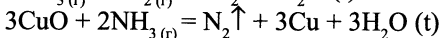
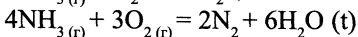
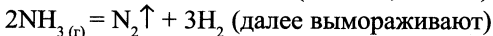
Возможные пути получения

В промышленности:

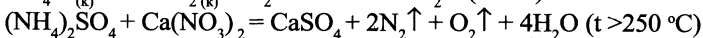
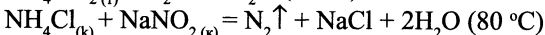
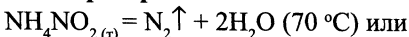
- конденсацией и фракционной дистилляцией сжиженного воздуха
- Азот от кислорода очищают, пропуская через раскаленную медь:

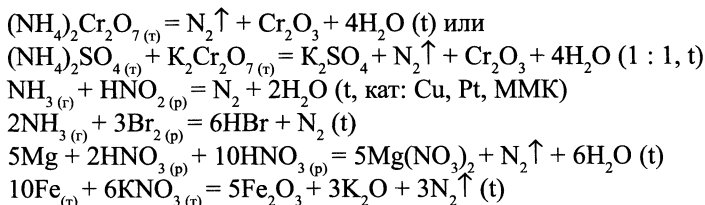


- Разложением аммиака (1000°C , кат: Ni):

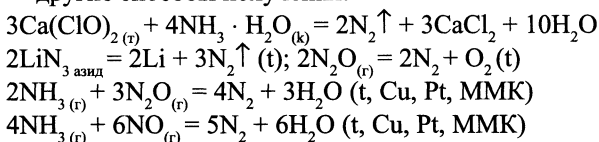


В лаборатории:

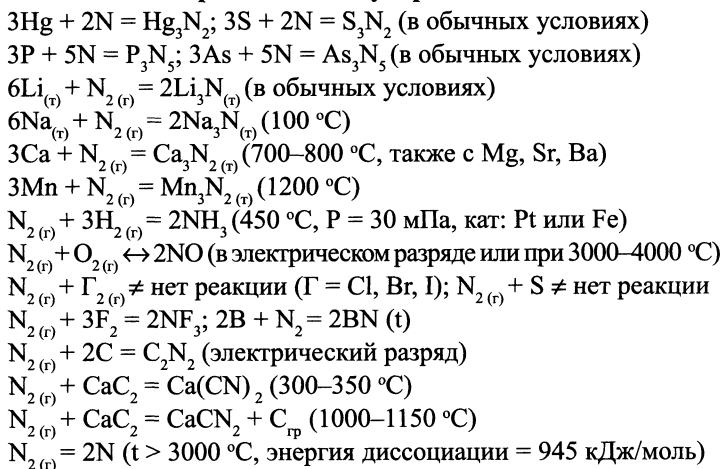




• другие способы получения:

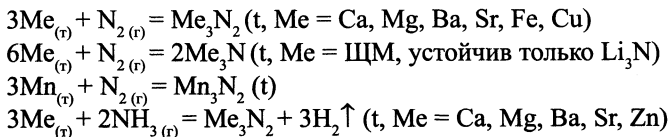


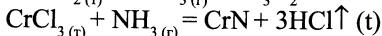
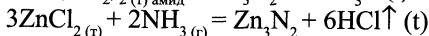
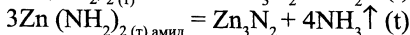
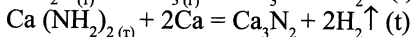
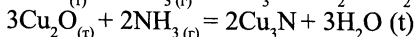
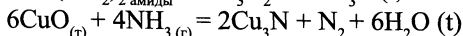
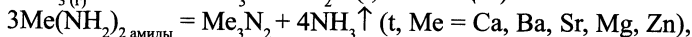
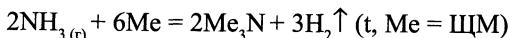
Окислительно-восстановительные свойства атомарного и молекулярного азота



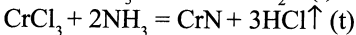
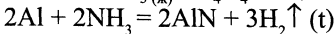
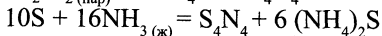
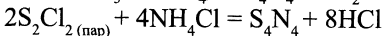
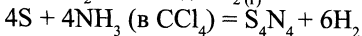
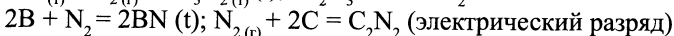
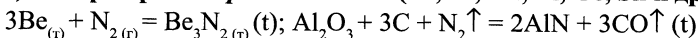
Нитриды

Получение ионных (солеобразных, основных) нитридов с элементами IA, IIА (кроме Be), IB и IIB групп и с некоторыми другими d-элементами:



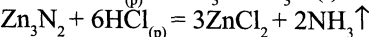
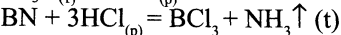
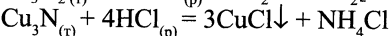
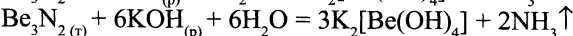
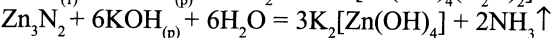
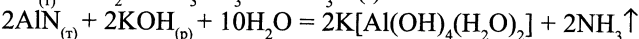
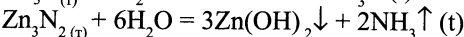
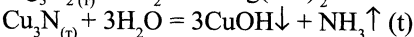
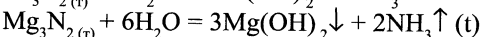
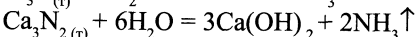
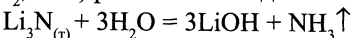


Получение ковалентных (кислотных) и амфотерных нитридов с более электроположительными неметаллами (C, B, Si, P, As, S) и амфотерными р-элементами (Be, Al, Ga, In, Ge, Sn и др.)



Химические свойства

• Нитриды активных металлов (Li_3N , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Mg_3N_2 , Ba_3N_2 , Zn_3N_2 , AlN) разлагаются водой или растворами щелочей и кислот:

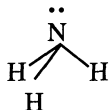


$(\text{Mn}_3\text{N}_3, \text{ZrN}, \text{CrN}, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Ge}_3\text{N}_4, \text{TiN}, \text{Fe}_4\text{N}) + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции

$(\text{Mn}_3\text{N}_3, \text{ZrN}, \text{CrN}, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Ge}_3\text{N}_4, \text{TiN}, \text{Fe}_4\text{N}) + \text{кислоты} \neq$ нет реакции

Аммиак NH_3 , соли аммония

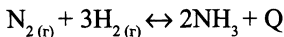
NH_3 — бесцветный газ с характерным резким запахом, очень хорошо растворим в воде (1 объем воды растворяет 700 объемов при $t_{\text{комн.}}$), характерна межмолекулярная водородная связь, $t_{\text{кип}} = -33,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -77,8^\circ\text{C}$; sp^3 -гибридизация азота, валентный угол $107^\circ 3'$, имеет тригонально-пирамидальное строение:



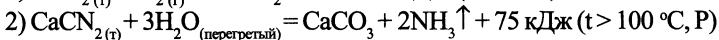
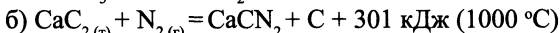
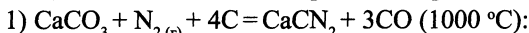
NH_3 — слабое основание (акцептор протона, донор электронной пары), восстановитель.

Получение аммиака

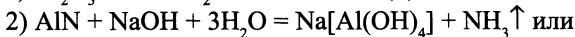
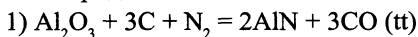
- Метод Габера-Боша (450°C , $P = 30$ мПа, кат: Pt или губчатое железо):



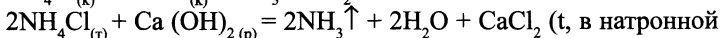
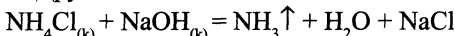
- Цианамидный способ Франка и Каро



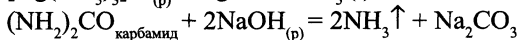
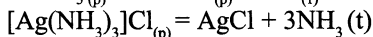
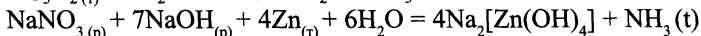
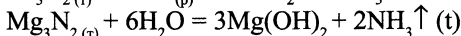
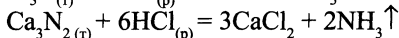
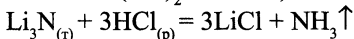
- Нитридный способ



- Другие возможные способы:



извести — $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$)



Основные и окислительно-восстановительные свойства аммиака

• Основные свойства:

NH_3 — основание: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{HCl}_{(\text{p})} = \text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{HCl}_{(\text{r})} = \text{NH}_4\text{Cl}$ (при полном отсутствии воды реакция не идет)

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{NH}_4\text{HSO}_4$

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{NaCl}_{(\text{p})} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

$2\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{HNO}_{3(\text{p})} = \text{NH}_4\text{NO}_3$

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{P}_2\text{O}_{5(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

$4\text{NH}_3(\text{r}) + \text{P}_2\text{O}_{5(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

$6\text{NH}_3(\text{r}) + \text{P}_2\text{O}_{5(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$\text{NH}_3(\text{p}) + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{p})} = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{p})} = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

$3\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{p})} = (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HSO}_3$

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{PH}_{3(\text{r})} = \text{NH}_4\text{PH}_2$

$2\text{NH}_3(\text{p}) + \text{CO}_{2(\text{r})} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_{\text{карбамид}} + \text{H}_2\text{O}$ (130–140 °C, 100 атм)

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{C} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ (800–900 °C)

$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$ (500–700 °C, кат: Al_2O_3)

• Реакции с солями тяжелых металлов:

$\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$4\text{NH}_3(\text{r}) + \text{CuSO}_{4(\text{p})} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

$2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{AgCl}_{(\text{r})} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

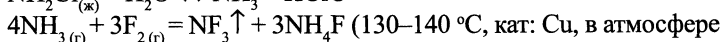
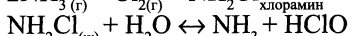
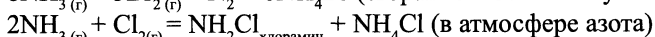
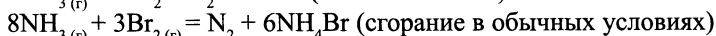
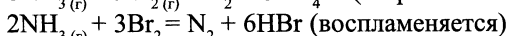
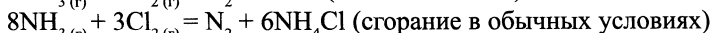
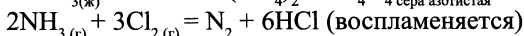
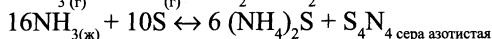
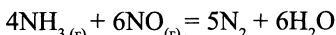
$6\text{NH}_3(\text{r}) + \text{NiCl}_{2(\text{p})} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

$3\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_{3(\text{p})} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$

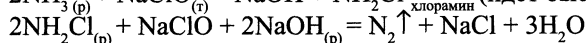
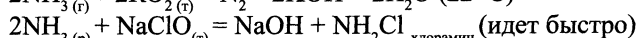
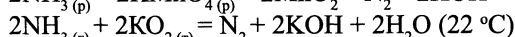
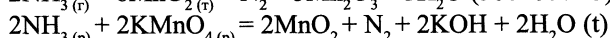
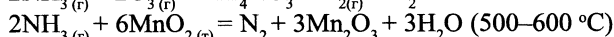
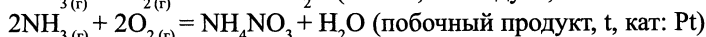
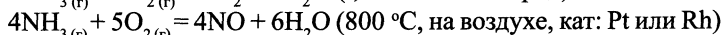
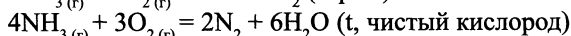
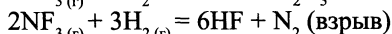
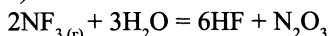
• Окислительно-восстановительная двойственность:

$2\text{NH}_3(\text{r}) = \text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$ (600 °C)

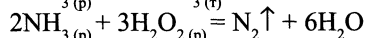
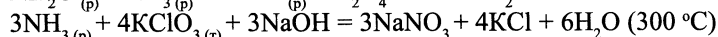
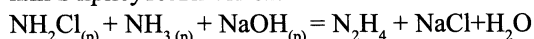
• Восстановительные свойства:



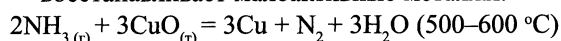
азота):



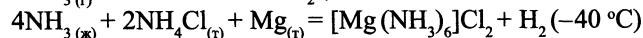
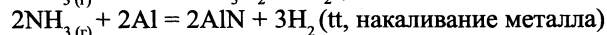
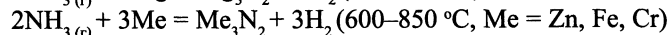
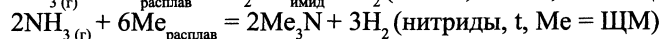
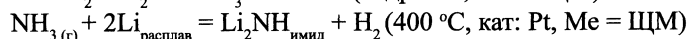
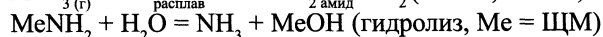
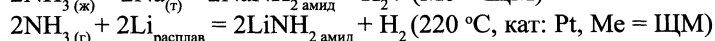
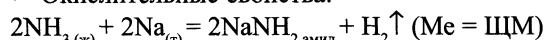
или в присутствии клея:



• восстанавливает малоактивные металлы:



• Окислительные свойства:



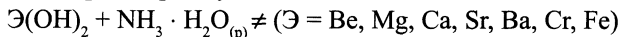
Взаимодействие слабых оснований с аммиаком

В насыщенном растворе аммиака растворяются слабые основания с образованием устойчивых аммиакатов, произведение растворимости которых не ниже чем 10^{-20} .

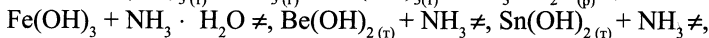
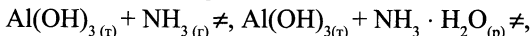
В соответствии с этим в представленном ряду слабых оснований $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{т})}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Cr}(\text{OH})_2$ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 $6 \cdot 10^{-10}$ $1,9 \cdot 10^{-13}$ $1,9 \cdot 10^{-14}$ $2,2 \cdot 10^{-14}$ $1,2 \cdot 10^{-15}$ $1,6 \cdot 10^{-15}$ $8 \cdot 10^{-15}$ $1 \cdot 10^{-17}$ $1,2 \cdot 10^{-17}$ $2,2 \cdot 10^{-20}$

AuOH // $\text{Be}(\text{OH})_2$ $\text{Hg}(\text{OH})_2$ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 $7,9 \cdot 10^{-20}$ $6,3 \cdot 10^{-22}$ $3 \cdot 10^{-26}$ $1,4 \cdot 10^{-27}$ $6,3 \cdot 10^{-31}$ $1 \cdot 10^{-32}$ $6,3 \cdot 10^{-38}$

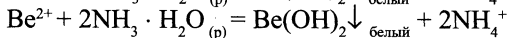
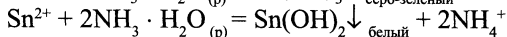
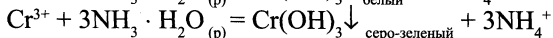
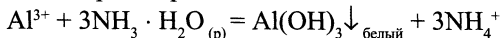
в аммиаке или в его концентрированных растворах растворяются с образованием устойчивых аммиачных комплексов только те, которые стоят в ряду до $\text{Be}(\text{OH})_2$, однако гидроксиды $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2$ не растворяются в аммиаке, так как их аммиакаты в растворе неустойчивы:



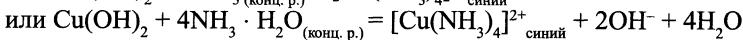
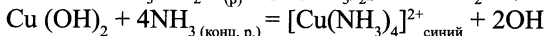
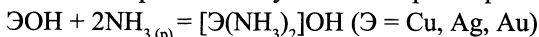
Основания с низким произведением растворимости (правее AuOH) в аммиаке не растворяются:



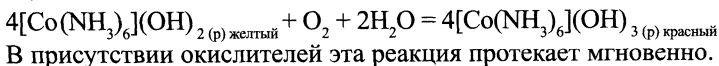
так как константы устойчивости образуемых при этом аммиакатов очень низки и разрушаются. Таким образом, основания катионов Be^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} и Cr^{3+} не переводятся в комплексные соединения насыщенным раствором аммиака, а происходит их полное осаждение в виде малорастворимых оснований:



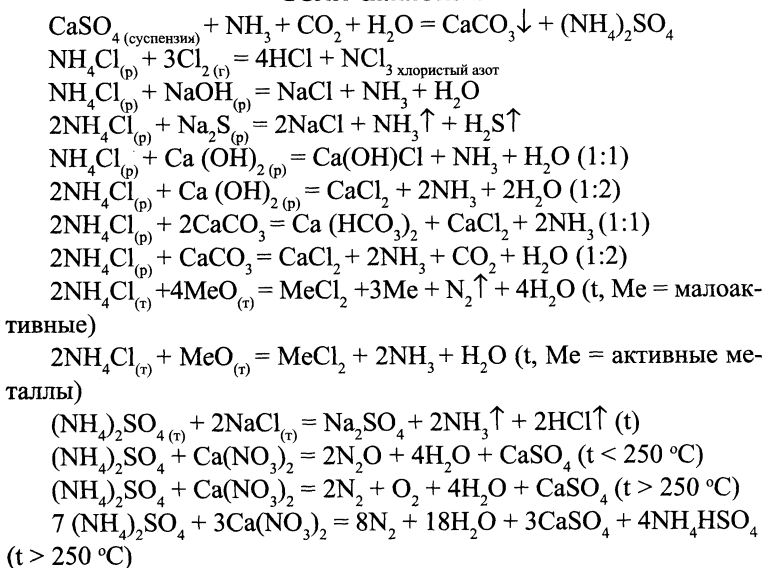
Основания, стоящие в ряду до $\text{Be}(\text{OH})_2$, кроме $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2$ растворяются в избытке водного раствора аммиака с образованием устойчивых растворимых аммиакатов:



$\text{Zn(OH)}_2 + 4\text{NH}_3 \text{ (р)} = [\text{Zn(NH}_3)_4](\text{OH})_2 \text{ бесцветный}$
 или $\text{Zn(OH)}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (р)} = [\text{Zn(NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cd(OH)}_2 + 4\text{NH}_3 \text{ (р)} = [\text{Cd(NH}_3)_4](\text{OH})_2 \text{ бесцветный}$
 $\text{Cd(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \text{ (р)} = [\text{Cd(NH}_3)_6](\text{OH})_2 \text{ бесцветный}$
 $\text{Ni(OH)}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (конц. р.)} = [\text{Ni(NH}_3)_4](\text{OH})_2 \text{ сине-голубой} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ni(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (конц. р.)} = [\text{Ni(NH}_3)_6](\text{OH})_2 \text{ сине-голубой} + 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Co(OH)}_2 \downarrow + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (р)} = [\text{Co(NH}_3)_6](\text{OH})_2 \text{ (р) желтый} + 6\text{H}_2\text{O}$
 Аммиакат кобальта (II) желто-бурого цвета постепенно окисляется кислородом воздуха в аммиакат кобальта (III) вишнево-красного цвета.



Соли аммония

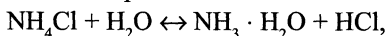


Взаимодействие солей

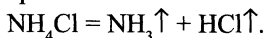
аммония со слабыми основаниями

Показано, что в насыщенных растворах хлорида и сульфата аммония растворяются те слабые основания, константа основности которых больше, чем у $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В водных растворах аммонийных солей сильных кислот кислая среда создается за счет гидролиза



а при нагревании соли разлагаются

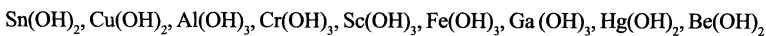
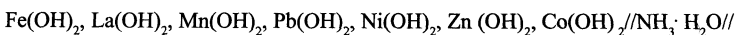
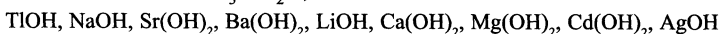


Очевидно, что взаимодействие хлорида аммония и его водных растворов с основными и амфотерными гидроксидами обусловлено образованием соляной кислоты в ходе гидролиза или хлороводорода — при термическом разложении.

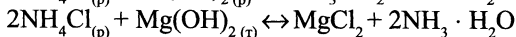
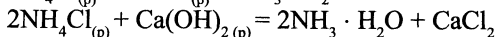
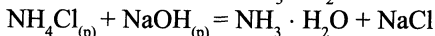
1. Взаимодействие основных и амфотерных гидроксидов с солями аммония

Анализ литературных данных по свойствам хлорида и сульфата аммония показывает, что в их насыщенных водных растворах растворяются те слабые основания, константа основности (K_o) которых больше, чем константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

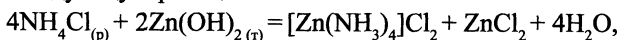
Ниже представлен ряд оснований, в котором константа основности уменьшается слева направо (учитывается истинная константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Отсюда можно сделать вывод, что в стандартных условиях в водных растворах хлорида и сульфата аммония растворяются только те основания, константа основности которых больше, чем константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

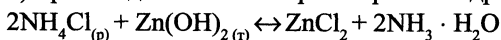


Для катионов, способных к комплексообразованию, можно записать следующую реакцию:

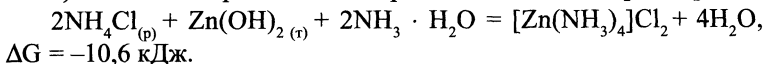


которая протекает в две стадии:

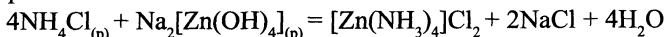
1) происходит частичное растворение гидроксида цинка:



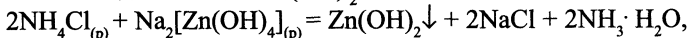
2) в избытке хлорида аммония происходит его полное растворение:



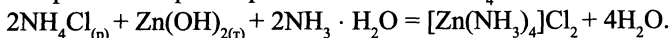
Поэтому в ходе протекания реакции нейтрализации и комплексообразования



вначале выпадает осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$:

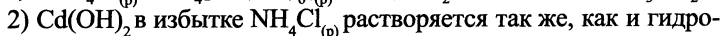
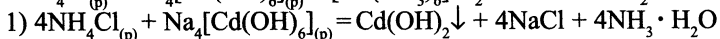
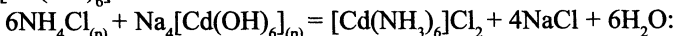


который затем растворяется в избытке NH_4Cl :

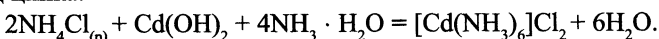


Аналогично можно записать реакцию полной нейтрализации

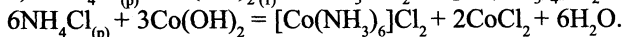
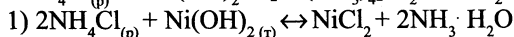
$\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{OH})_6]$:



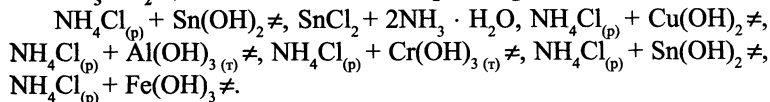
ксид цинка:



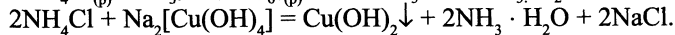
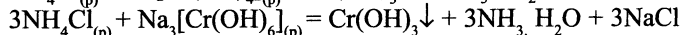
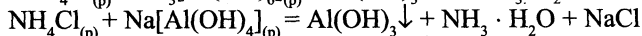
Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II) растворяются в солях аммония с образованием устойчивых аммиачных комплексов:



2. Основания, которые стоят в представленном ряду правее $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в солях аммония не растворяются:

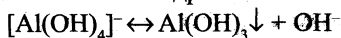


Поэтому такие основания полностью осаждаются из гидроксокомплексов солями аммония за счет реакции нейтрализации:

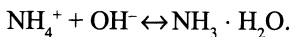


Эти реакции нейтрализации можно представить следующими схемами:

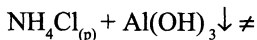
1) диссоциация анионного гидроксокомплекса в растворе:



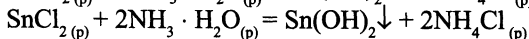
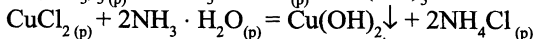
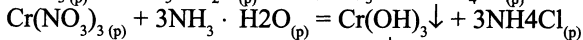
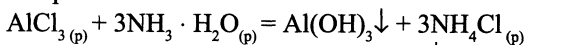
2) нейтрализация гидроксид-ионов OH^- — катионами аммония NH_4^+ в растворе:



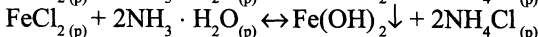
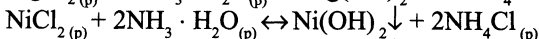
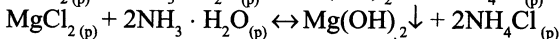
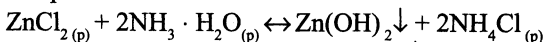
В осадок выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$, так как не растворяется даже в избытке $\text{NH}_4\text{Cl}_{(p)}$:



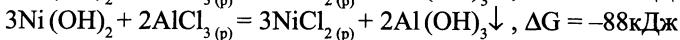
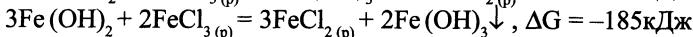
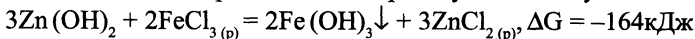
Таким образом, реакции осаждения малорастворимых оснований, расположенных правее аммиака, раствором аммиака протекают необратимо:



Реакции осаждения малорастворимых оснований, расположенных в представленном ряду до аммиака, раствором аммиака протекают обратимо:

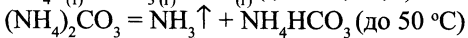


Из представленного ряда оснований также следует, что впереди стоящее основание вытесняет последующие из растворов солей сильных кислот, подвергающихся гидролизу по катиону:

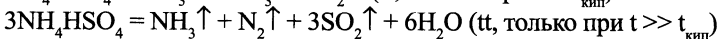
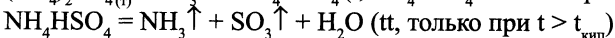
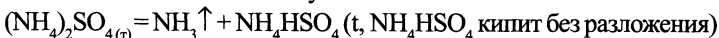


Разложение солей аммония

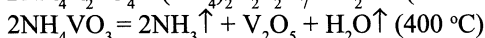
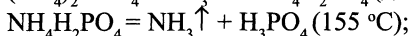
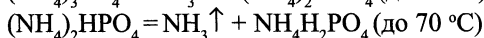
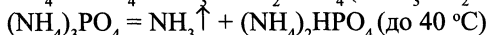
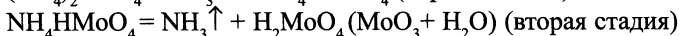
• Разложение солей летучих кислот — неокислителей:



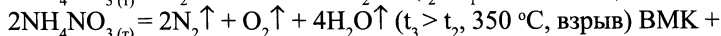
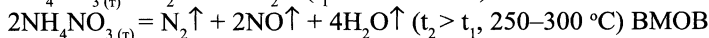
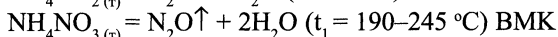
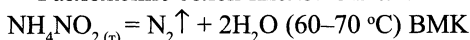
• Разложение солей нелетучих сильных кислот:



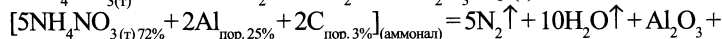
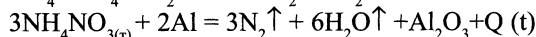
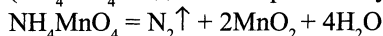
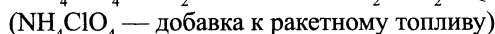
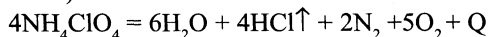
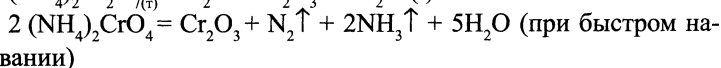
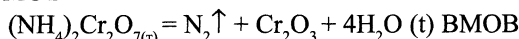
- Разложение солей нелетучих средних и слабых кислот:



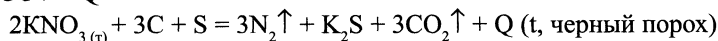
- Разложение солей кислот-окислителей:



+ ВМОВ



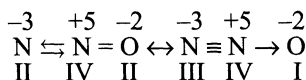
+ 2CO↑ + Q



Оксиды азота:

оксид азота (I), оксид диазота N_2O

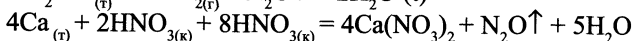
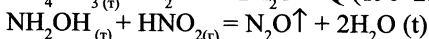
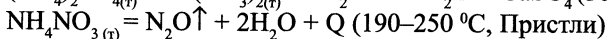
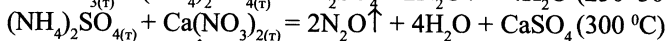
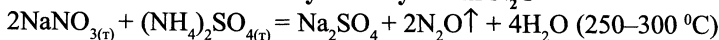
Бесцветный («веселящий») газ со сладковатым вкусом и слабым запахом, обладает анестезирующим действием, мало растворим в воде, не взаимодействует с ней, кислотами и щелочами, хорошо растворяется в этиловом спирте; несолеобразующий оксид; характерна *sp*-гибридизация атома азота, валентный угол составляет 180° , линейное строение, резонансные структурные формулы оксида азота (I) можно представить так:



Валентность центрального азота равна четырем, степень окисления (+5), а крайнего — двум или трем, степень окисления (–3); N_2O не переходит непосредственно в NO_2 , N_2O_3 и N_2O_5 .

В школьной программе азот в данном соединении принимается в степени окисления (+1), и мы также будем придерживаться школьной программы.

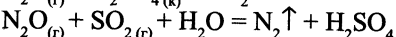
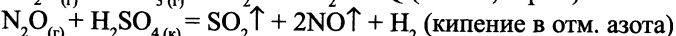
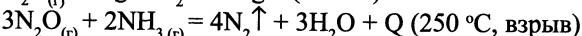
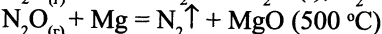
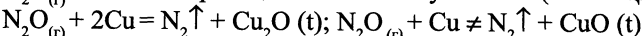
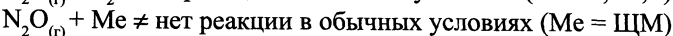
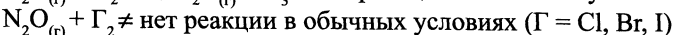
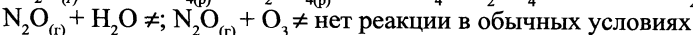
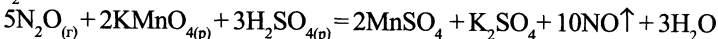
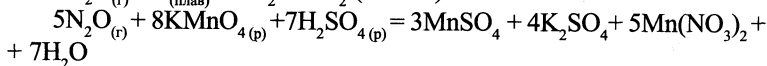
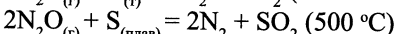
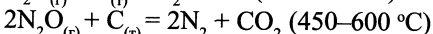
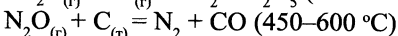
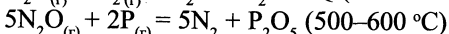
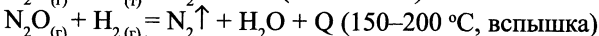
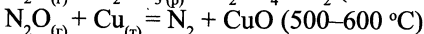
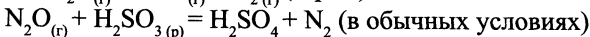
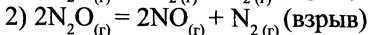
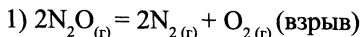
Возможные пути получения N_2O



Окислительно-восстановительные свойства N_2O

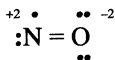
(нет перехода N_2O в NO_2 , N_2O_3 и N_2O_5)

При нагревании N_2O до $750\text{ }^\circ C$ параллельно протекают два процесса:

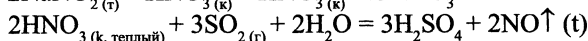
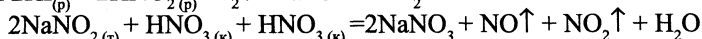
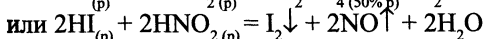
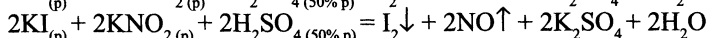
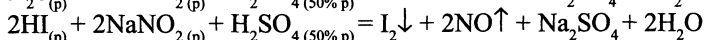
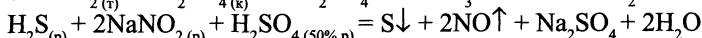
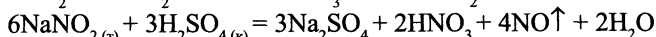
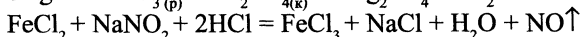
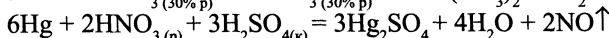
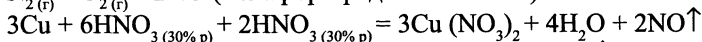
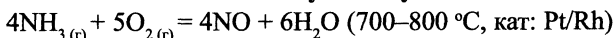
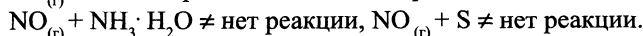
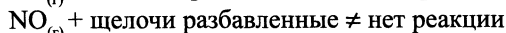
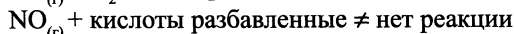
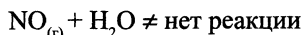
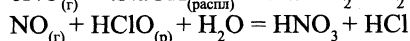
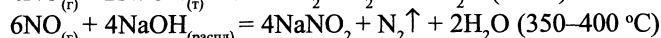
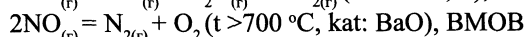
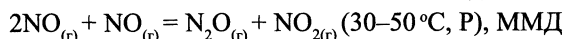


Оксид азота (II), монооксид азота NO

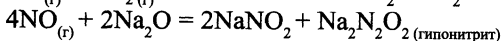
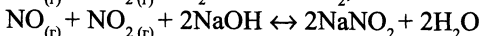
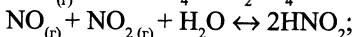
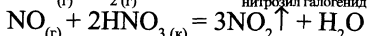
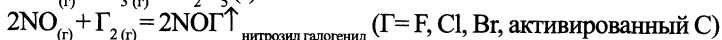
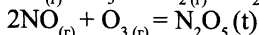
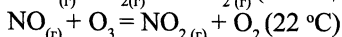
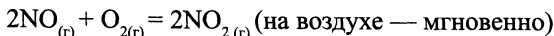
Бесцветный ядовитый газ, несолеобразующий оксид, мало-растворим в воде и не взаимодействует с ней — безразличный (несолеобразующий) оксид; окислительные свойства преобладают; $t_{\text{кип}} = -151,7^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -163,7^\circ\text{C}$, $t_{\text{разл}} > 1000^\circ\text{C}$, в молекуле одна σ - и одна π -двухцентровые связи, образованные по обменному механизму:



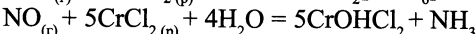
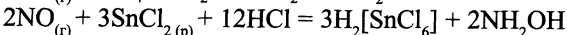
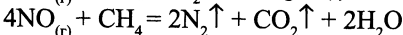
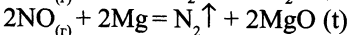
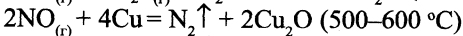
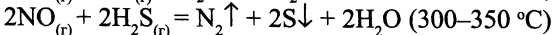
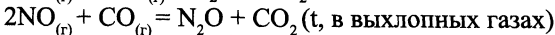
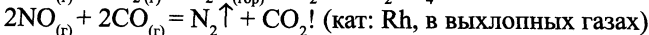
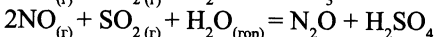
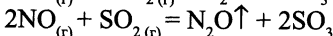
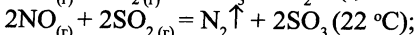
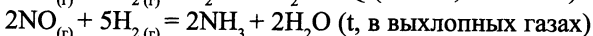
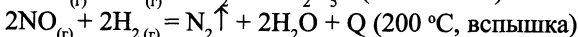
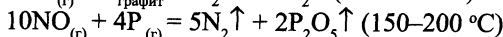
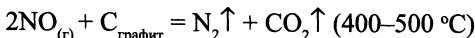
Такая молекулярная частица содержит один неспаренный электрон, за счет которого она димеризуется в N_2O_2 при охлаждении:

**Возможные пути получения NO****Окислительно-восстановительные свойства NO****• Окислительно-восстановительная двойственность:**

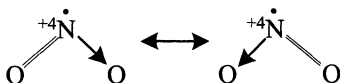
• Восстановительные свойства:



• Окислительные свойства:

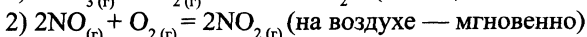
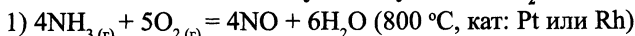
**Оксид азота (IV), диоксид азота NO₂**

NO₂ — бурый ядовитый газ с характерным запахом; кислотный оксид, хорошо растворяется в воде и реагирует с ней с образованием двух кислот; при $t \leq 21$ °C — красноватая жидкость, при $t \leq -11,2$ °C — бесцветное твердое вещество димерной структуры N₂O₄; sp²-гибридизация, валентный угол 132°:

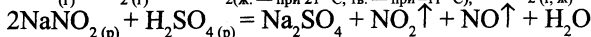
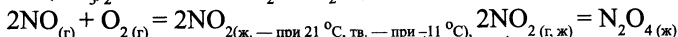
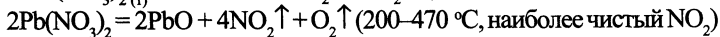
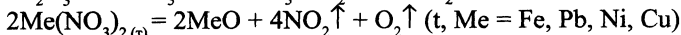
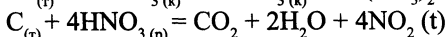
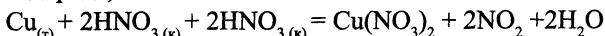


Две σ -связи являются двухцентровыми (одна образована по донорно-акцепторному механизму), π -связь делокализована и является трехцентрковой (на схеме не указано); на молекулярной частице имеется неспаренный электрон, что способствует димеризации молекулы при охлаждении: $2\text{NO}_{2(\text{г, бурый})} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{т, бесцв})}$; окислительные свойства преобладают.

Возможные пути получения NO_2



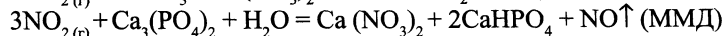
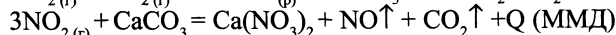
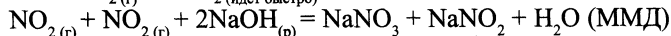
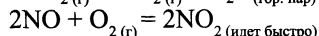
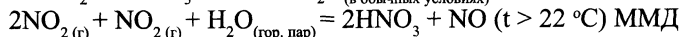
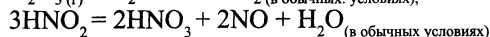
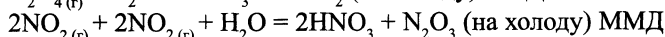
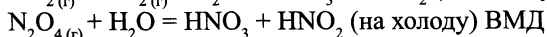
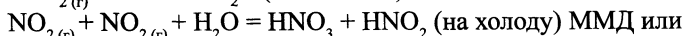
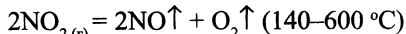
$\text{Me} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Me}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Me = правее водорода):

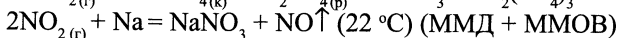
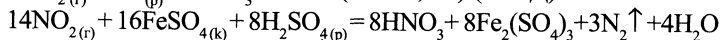
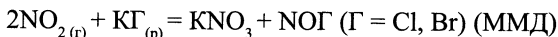


Окислительно-восстановительные свойства NO_2

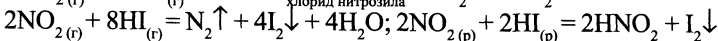
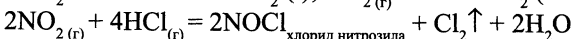
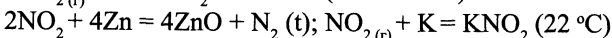
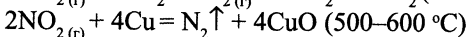
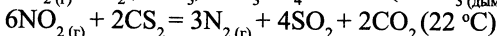
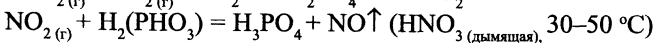
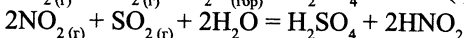
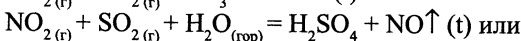
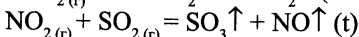
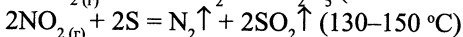
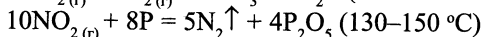
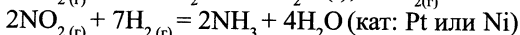
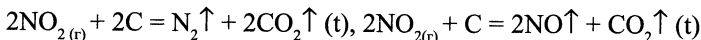
$2\text{NO}_{2(\text{г, бурый})} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{т, бесцв})}$ (равновесие сохраняется до 140°C , смещается вправо при охлаждении).

• **Окислительно-восстановительная двойственность:**

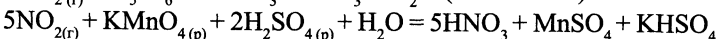
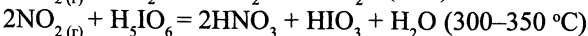
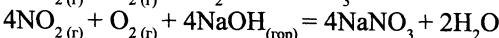
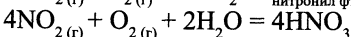
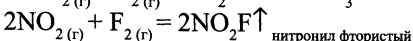
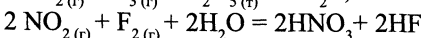
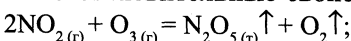




• **Окислительные свойства:**

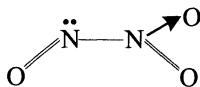


• **Восстановительные свойства:**

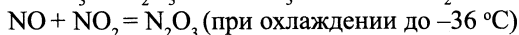
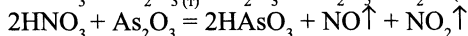
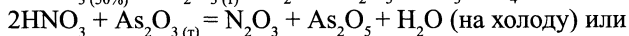
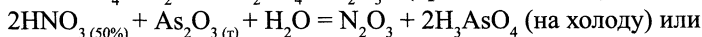
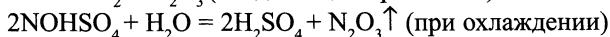
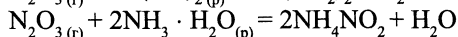
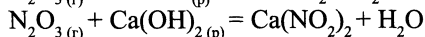
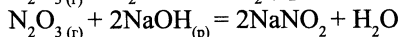
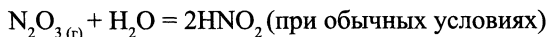
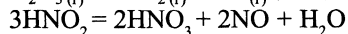
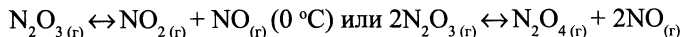
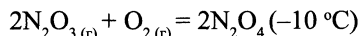
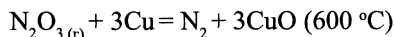


Оксид азота (III), триоксид диазота N_2O_3

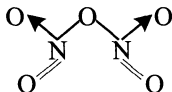
Азотистый ангидрид; при низких температурах — темно-синяя ядовитая неустойчивая жидкость; кислотный оксид, растворяется в воде и реагирует с ней, имеет структурную формулу:



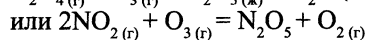
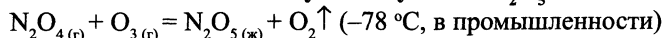
На втором атоме азоте π -связь является трехцентровой (на схеме не указано), т. е. делокализована между тремя атомными частями.

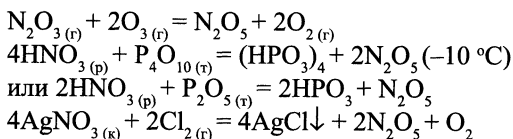
Возможные пути получения**Кислотные и окислительно-восстановительные свойства**• **Кислотные свойства:**• **Окислительно-восстановительная двойственность:**• **Восстановительные свойства:**• **Окислительные свойства:****Оксид азота (V), пентаоксид диазота N_2O_5**

N_2O_5 — бесцветное, гигроскопичное, летучее, кристаллическое, взрывчатое, ядовитое вещество; кислотный оксид, сильный окислитель, хорошо растворяется в воде и реагирует с ней; структурная формула:



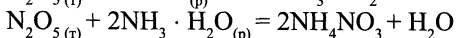
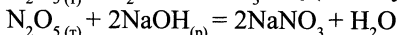
π -связи являются трехцентровыми (на схеме не указано), делокализованными между тремя атомными частицами.

Возможные пути получения N_2O_5 

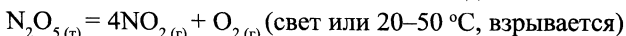


Кислотные и окислительные свойства N_2O_5

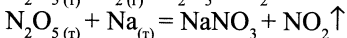
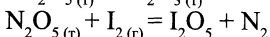
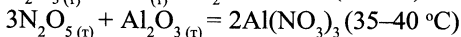
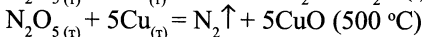
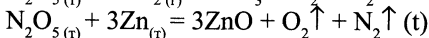
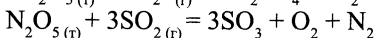
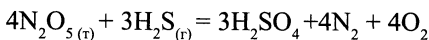
• Кислотные свойства:



• Окислительно-восстановительная двойственность:

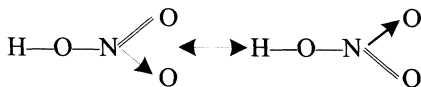


• Окислительные свойства:



Азотная кислота HNO_3 (триоксонитрат (V) водорода)

Бесцветная жидкость, при $t \leq -42^\circ\text{C}$ — прозрачная кристаллическая масса, на воздухе дымит; водный раствор — сильная кислота, сильный окислитель, на свету разлагается, сильно разбавленная — <5%, разбавленная — 10–40%, концентрированная — 45–75%, очень концентрированная — 80% и выше, sp^2 -гибридизация (N—O):

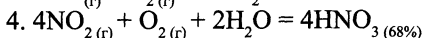
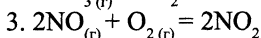
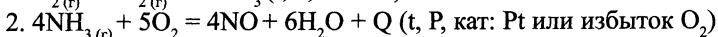
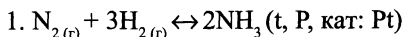


π -связь является трехцентровой — делокализована между тремя атомными частицами (на схеме не указано); при хранении на свету или при нагревании разлагается:

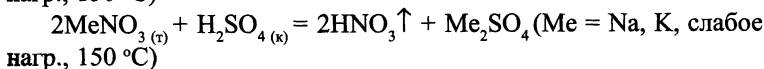
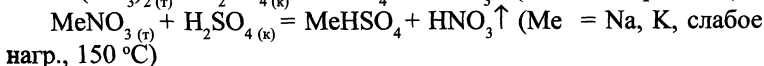
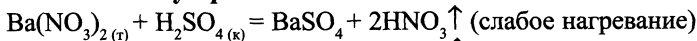


Возможные пути получения HNO_3

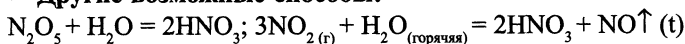
• Способ Оствальда:



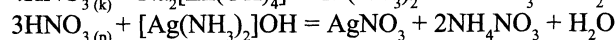
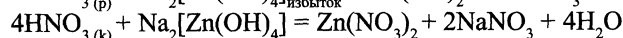
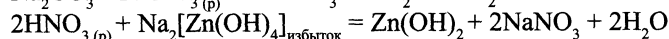
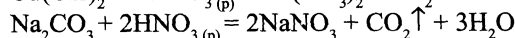
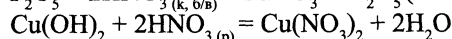
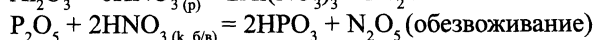
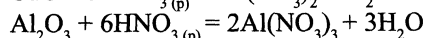
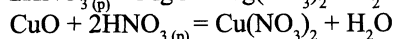
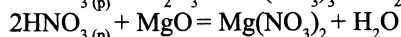
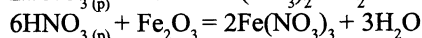
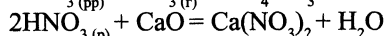
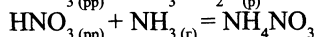
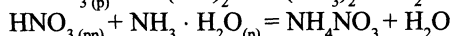
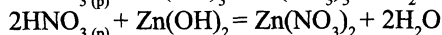
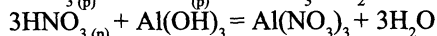
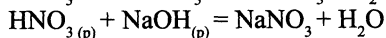
• Способ Глаубера:



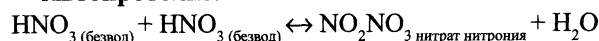
• Другие возможные способы:

Кислотные и окислительные свойства HNO_3

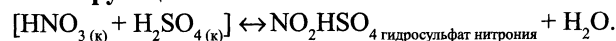
• Кислотные свойства:



• Автопротолиз:



• Нитрующая смесь:

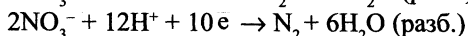
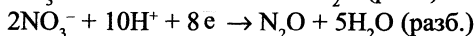
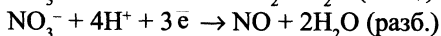
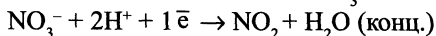


Окислительные свойства

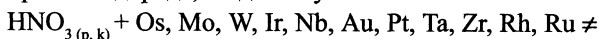
Взаимодействие HNO_3 с металлами

Особенность свойств растворов HNO_3 заключается в том, что по мере разбавления ее растворов восстановленные формы переходят в более низкие степени окисления. Связано это с тем, что концентрированная HNO_3 окисляет и переводит все промежуточные продукты реакции (NH_3 , N_2O , NO) до NO_2 . В разбавленных же растворах кислоты этого не происходит.

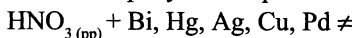
- Схема восстановления HNO_3 в зависимости от концентрации:



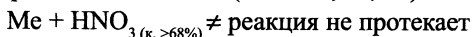
- HNO_3 на большинство металлов, расположенных в ряду СЭП правее водорода, не действует:



- Сильно разбавленная HNO_3 вообще не действует на металлы, стоящие в ряду СЭП правее водорода:

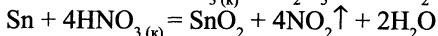
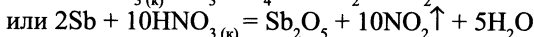
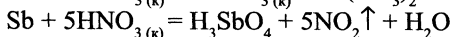
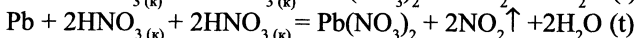
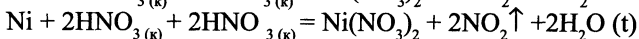
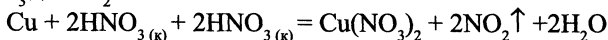


- Холодная концентрированная HNO_3 не действует на металлы средней активности ($\text{Me} = \text{Al, Cr, Fe}$):

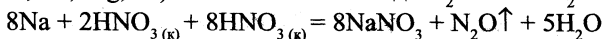


(Me на холоде пассивируются за счет упрочнения оксидной пленки).

- Металлы средней ($\text{Cd, Co, Ni, Fe, Sn, Ge, Pb, Sb}$) и малой (Bi, Hg, Ag, Cu) активности восстанавливают концентрированную HNO_3 до NO_2 :



- Концентрированная HNO_3 активными металлами ($\text{K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Al}$) восстанавливается до N_2O или NO_2 :



$4\text{Ca} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} + 8\text{HNO}_{3(\text{к})} = 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ (только при t)

$4\text{Ba} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} + 8\text{HNO}_{3(\text{к})} = 4\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ (только при t)

$\text{Mg} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}_{(\text{т})} + 3\text{HNO}_{3(\text{к})} + 3\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (только при t)

• Концентрированная HNO_3 металлами средней активности (Zn, Fe, Co, Ni, Cr) при нагревании восстанавливается до NO_2 :

$\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{HNO}_{3(\text{к})} + 3\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (t)

$\text{Cr}_{(\text{т})} + 3\text{HNO}_{3(\text{к})} + 3\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (t)

$\text{Zn} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} + 2\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (t)

• Разбавленная HNO_3 металлами правее водорода (Bi, Hg, Ag, Cu, Pd) восстанавливается до NO:

$3\text{Cu} + 2\text{HNO}_{3(30\% \text{ р})} + 6\text{HNO}_{3(\text{р})} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

$3\text{Ag} + \text{HNO}_{3(30\% \text{ р})} + 3\text{HNO}_{3(\text{р})} = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

$3\text{Hg} + 2\text{HNO}_{3(30\% \text{ р})} + 6\text{HNO}_{3(\text{р})} = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (холод)

• Разбавленная и очень разбавленная HNO_3 активными металлами (K, Li, Na Ca, Sr, Ba, Mg) восстанавливается до различных продуктов:

$8\text{Na} + \text{HNO}_{3(\text{р. в эфире})} + 9\text{HNO}_{3(\text{р})} = 8\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

$4\text{Mg} + 2\text{HNO}_{3(\text{р})} + 8\text{HNO}_{3(\text{р})} = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$

$4\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{pp})} + 9\text{HNO}_{3(\text{pp})} = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$8\text{Al}_{(\text{т})} + 3\text{HNO}_{3(\text{pp})} + 27\text{HNO}_{3(\text{pp})} = 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}_{(\text{т})} + \text{HNO}_{3(\text{р})} + 3\text{HNO}_{3(\text{р})} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

$10\text{Al}_{(\text{т})} + 6\text{HNO}_{3(\text{р})} + 30\text{HNO}_{3(\text{р})} = 10\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\uparrow + 18\text{H}_2\text{O}$

• Разбавленная и очень разбавленная HNO_3 металлами средней активности (Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb) восстанавливается до различных продуктов:

$4\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{pp})} + 9\text{HNO}_{3(\text{pp})} = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$5\text{Zn} + 2\text{HNO}_{3(10\%)} + 10\text{HNO}_{3(10\%)} = 5\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ или

$4\text{Zn} + 2\text{HNO}_{3(10\%)} + 8\text{HNO}_{3(10\%)} = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$

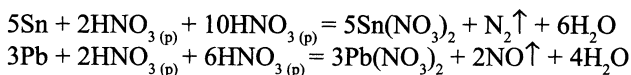
$8\text{Fe}_{(\text{т})} + 6\text{HNO}_{3(10\%)} + 24\text{HNO}_{3(10\%)} = 8\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\text{O}\uparrow + 15\text{H}_2\text{O}$

или $10\text{Fe}_{(\text{т})} + 6\text{HNO}_{3(10\%)} + 30\text{HNO}_{3(10\%)} = 10\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\uparrow + 18\text{H}_2\text{O}$

$\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{HNO}_{3(30\%)} + 3\text{HNO}_{3(30\%)} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

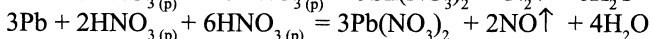
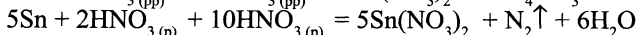
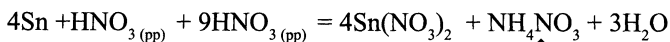
$4\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{HNO}_{3(\text{pp})} + 9\text{HNO}_{3(\text{pp})} = 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (на холоде)

$4\text{Sn} + \text{HNO}_{3(\text{pp})} + 9\text{HNO}_{3(\text{pp})} = 4\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$



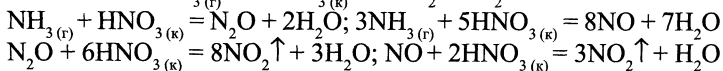
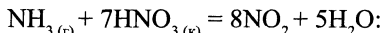
**Продукты ОВР в зависимости
от концентрации HNO_3 и активности металла**

Me \ HNO_3 , %	Активные: Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca*, Na, Mg*, Al*	Средней активности: Mn*, Zn, Cr*, Fe*, Cd, Co*, Ni*, Sn, Pb*	Мало- активные: Bi*, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Pd	Благо- родные: Ir, Pt, Au
$\omega > 80\%$	NO_2	NO_2	NO_2	нет реакции
$\omega = 45 - 75\%$	N_2O	NO	NO_2	нет реакции
$\omega = 10 - 40\%$	N_2	N_2O или N_2	NO	нет реакции
$\omega < 5\%$	NH_4NO_3 , NH_3	NH_4NO_3	нет реакции	нет реакции
* — на холоду в очень концентрированных растворах пассивируются				



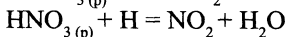
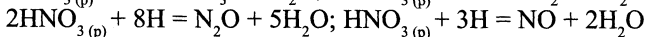
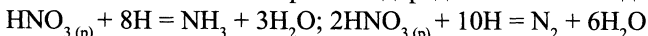
Внимание! При действии азотной кислоты на металлы обычно водород не выделяется.

Известно, что концентрированная азотная кислота с металлами аммиак не выделяет, а восстанавливается обычно до NO_2 . Как отмечалось выше, сильно разбавленная азотная кислота с активными и средне-активными металлами выделяет аммиак, который далее не окисляется азотной кислотой, а вступает с ней в кислотно-основную реакцию. Концентрированная азотная кислота легко окисляет аммиак до различных продуктов (N_2 , N_2O , NO и NO_2) в зависимости от ее концентрации. Именно по этой причине концентрированная азотная кислота в реакциях с металлами выделяет в основном NO_2 :

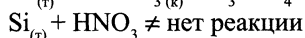
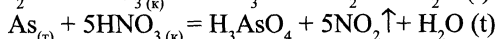
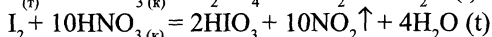
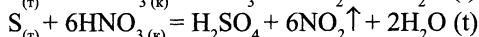
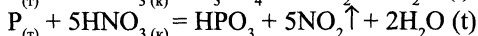
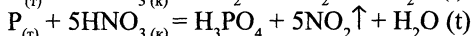
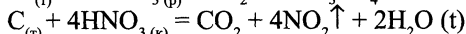
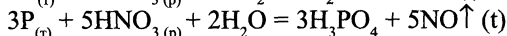
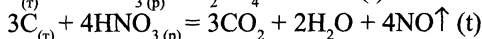
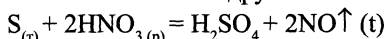
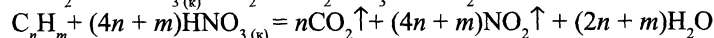
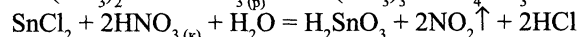
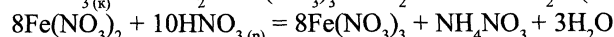
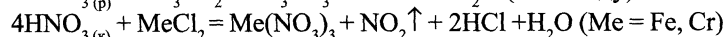
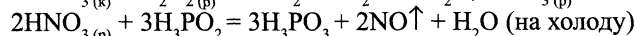
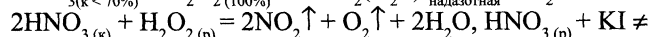
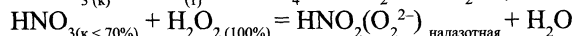
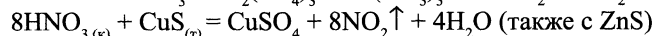
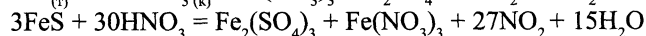
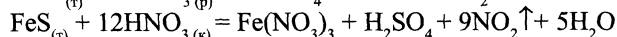
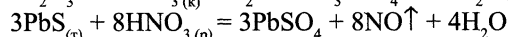
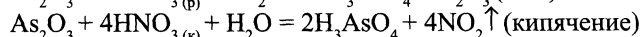
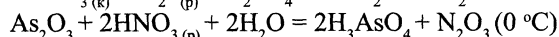
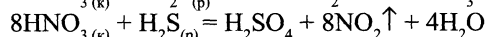
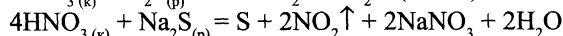
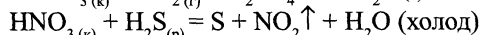
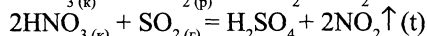
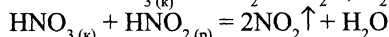
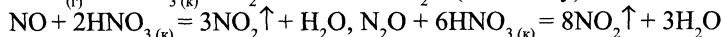
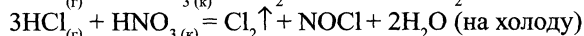
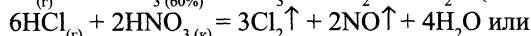
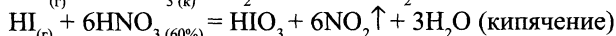
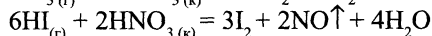
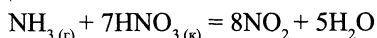


Характер взаимодействия азотной кислоты с неметаллами

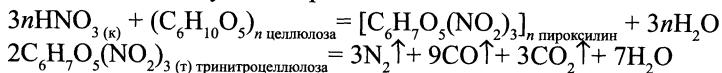
• Восстановление атомарным водородом в момент выделения:



• Восстановление другими неметаллами:

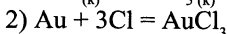
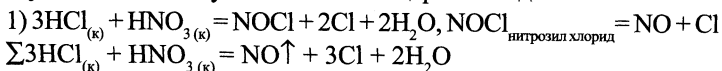
**Характер взаимодействия азотной кислоты со сложными****веществами:**

C_nH_m — **парафины** — смесь твердых углеводородов, **скипидар** — смесь жидких углеводородов.

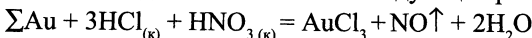


Окислительные свойства «царской водки»

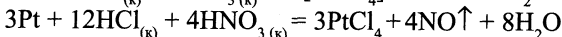
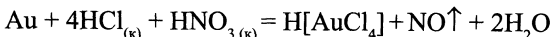
Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3 объемов соляной концентрированных кислот, называется «царской водкой». Она растворяет некоторые металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, в том числе и «царя» металлов — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную с выделением свободного хлора и образованием хлороксида азота (III) (хлорид нитрозил), который является промежуточным продуктом реакции и разлагается. Атомарный хлор в момент выделения и обуславливает высокую окислительную активность «царской водки»:



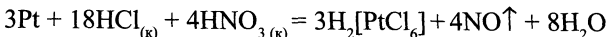
В общем виде можно записать следующие реакции:



В избытке HCl:

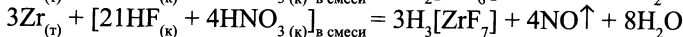
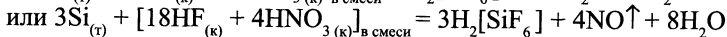
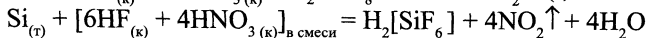
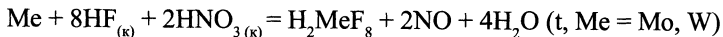


В избытке HCl:



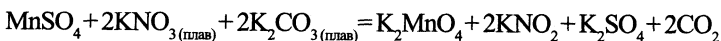
Окислительные свойства смеси

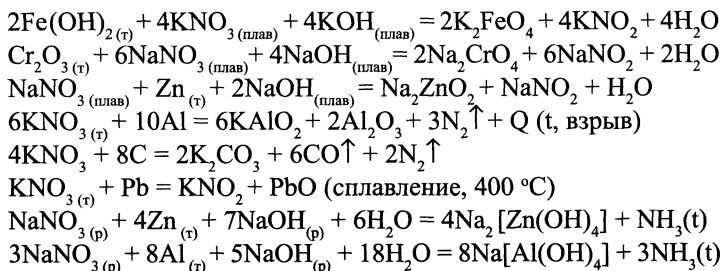
азотной и плавиковой кислот



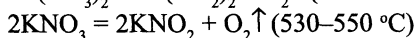
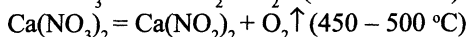
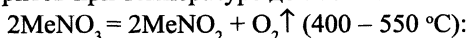
Окислительные свойства нитратов (триоксонитраты (V))

В твердом состоянии или в расплаве нитраты являются сильными окислителями:

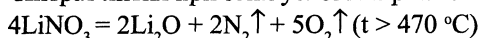




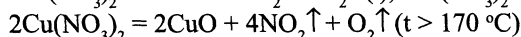
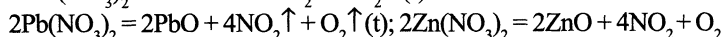
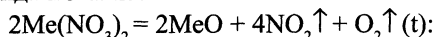
Разложение нитратов металлов, расположенных в ряду СЭП между литием и магнием, сопровождается образованием нитритов при температуре до 550°C :



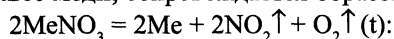
Нитрат лития при этих условиях разлагается по схеме:



Разложение нитратов металлов, расположенных в ряду СЭП от магния до меди включительно, сопровождается образованием оксида металла:



Разложение нитратов металлов, расположенных в ряду СЭП правее меди, сопровождается образованием металла:

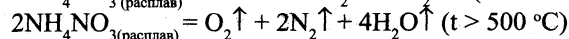
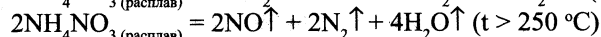
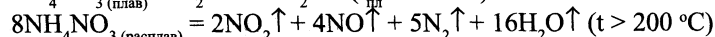
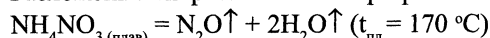


Некоторые нитраты металлов в низших степенях окисления переходят в оксиды металлов в высших степенях окисления:

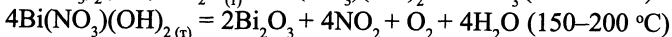
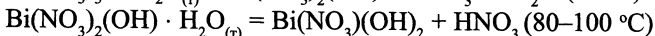
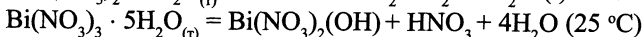
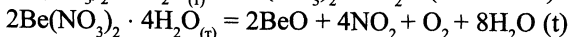
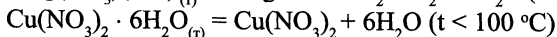
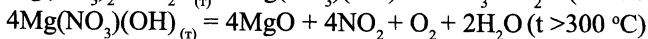
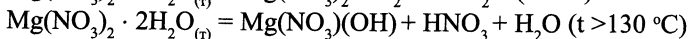
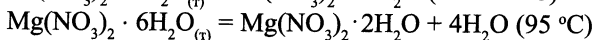
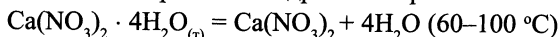


Нитраты $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ при нагревании до температуры плавления частично возгоняются без разложения.

Разложение нитрата аммония при разных температурах:

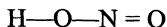


Разложение кристаллогидратов нитратных и основных солей:

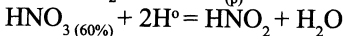
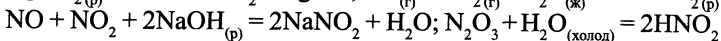
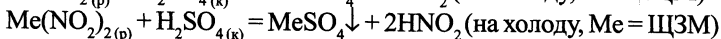
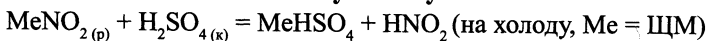


Азотистая кислота HNO_2 (диоксонитрат (III) водорода)

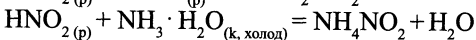
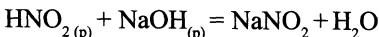
HNO_2 — слабая кислота, существует только в сильно разбавленных водных растворах при низкой температуре, окислительные свойства преобладают, характерна sp^2 -гибридизация, структурная формула:



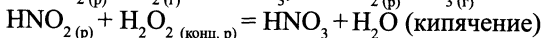
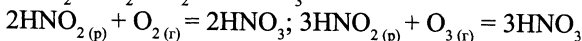
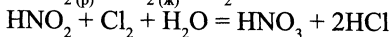
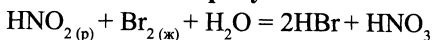
Возможные пути получения

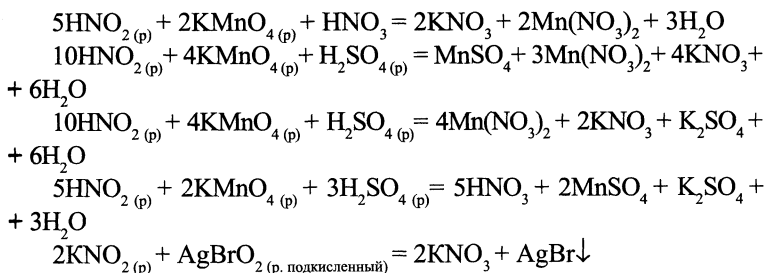


Кислотные свойства



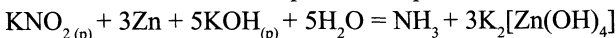
Восстановительные свойства HNO_2 в присутствии окислителей



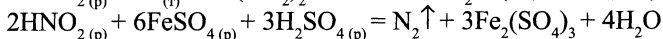
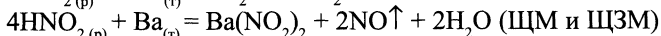
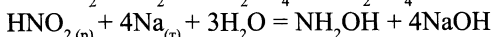
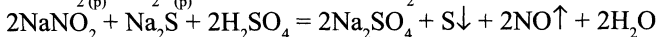
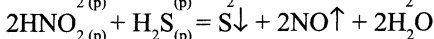
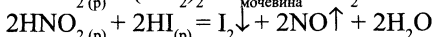
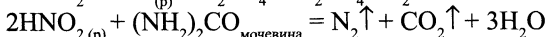
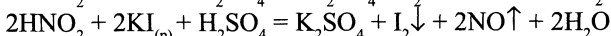


Окислительные свойства HNO_2 в присутствии восстановителей

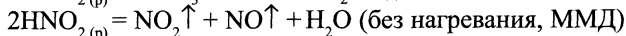
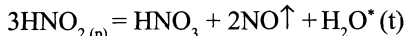
- Восстановление атомарным водородом:



- Восстановление другими восстановителями:

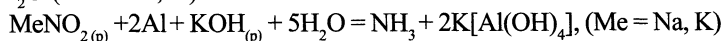
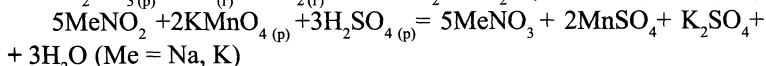
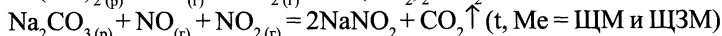
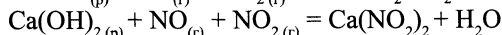
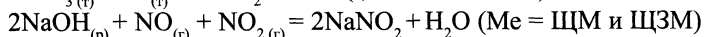
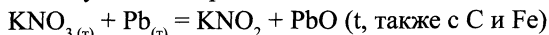


Окислительно-восстановительная двойственность HNO_2 :

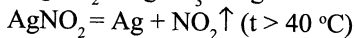
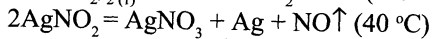
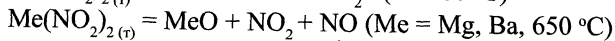
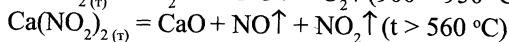
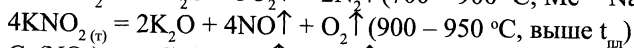
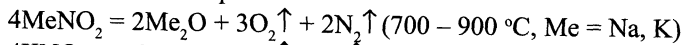


Получение и свойства солей азотистой кислоты

- Получение нитритов:

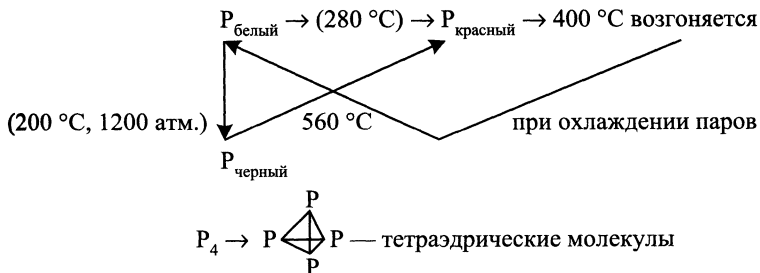
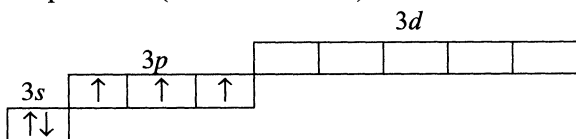


• Разложение нитритов:



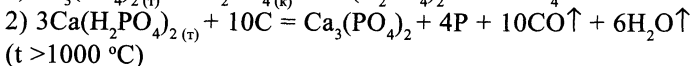
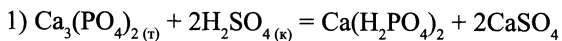
6. ХИМИЯ ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Имеет аллотропные модификации: **белый фосфор** [P_4 — бесцветное прозрачное воскообразное вещество, на воздухе окисляется и светится, в воде малорастворим, хранят под водой, молекулярная кристаллическая решетка — в узлах находятся тетраэдрические молекулы, сильный яд с запахом чеснока, плавится при 44°C , характерна высокая реакционная способность]; **красный фосфор** [P_n — красно-фиолетовое твердое вещество без запаха, на воздухе медленно окисляется, не светится, не ядовит, полимерное вещество, при нагревании сублимируется, в воде нерастворим, низкая реакционная способность]; **черный фосфор** [похож на графит, мягкий и жирный на ощупь, полупроводник, в воде нерастворим, без запаха, средняя реакционная способность]; является р-элементом и в соответствии с электронным строением $1s^2|2s^2p^6|3s^2p^3|$ имеет пять валентных орбиталей (отличие от азота):

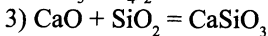
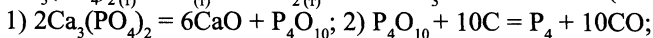
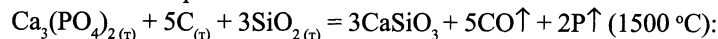


Получение фосфора

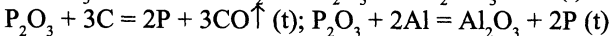
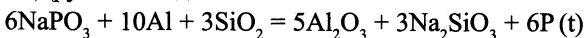
- Метод Шееле:



- Метод Веллера:

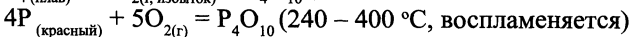
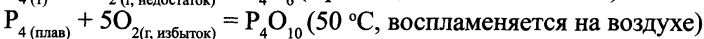
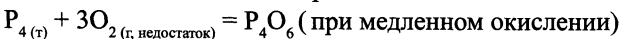


- Другие методы:

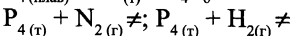
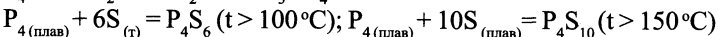
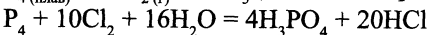
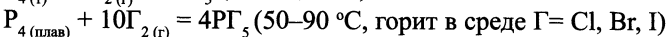


Окислительно-восстановительные свойства

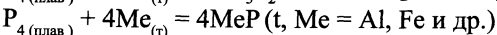
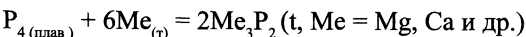
- Взаимодействие с кислородом:



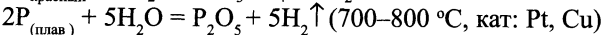
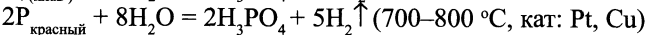
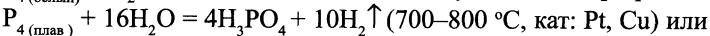
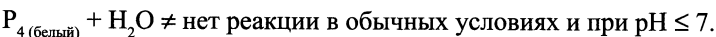
- Взаимодействие с неметаллами:



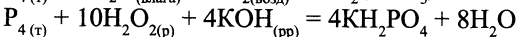
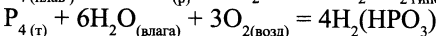
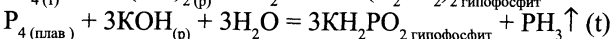
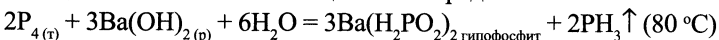
- Реакции с металлами:



- Взаимодействие с водой:



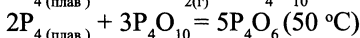
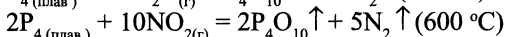
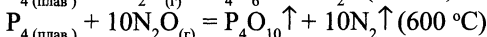
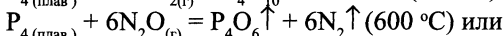
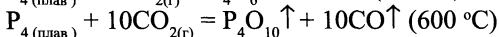
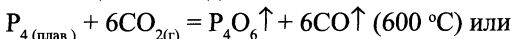
Реакция также возможна в щелочной среде:



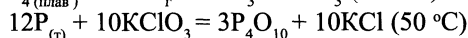
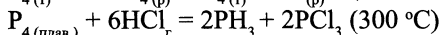
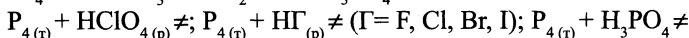
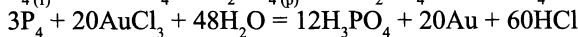
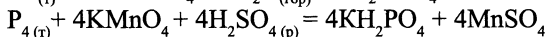
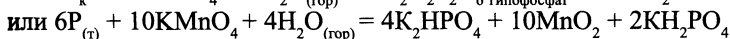
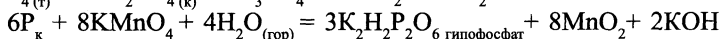
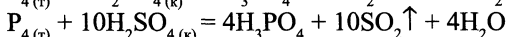
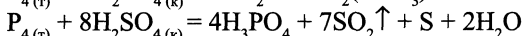
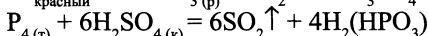
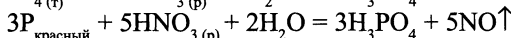
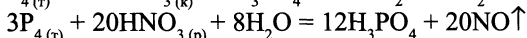
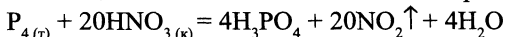
Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 является одноосновной, поэтому вытесняется только 1 моль атома водорода.

Фосфористая кислота $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$ является двухосновной.

• Реакции с оксидами:



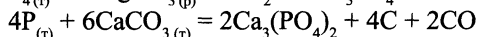
• Реакции с сильными окислителями в растворе:



• Реакцию $\text{P}_4 + 6\text{CuSO}_{4(1\% \text{ р})} = 2\text{Cu}_3(\text{PO}_3)_2 + 6\text{SO}_2 \uparrow$ используют при отравлении организма фосфором.

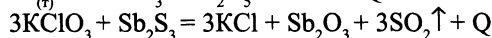
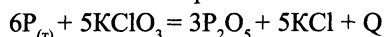
• Реакцию $\text{P}_{4(\text{г})} + 10\text{CuSO}_{4(5\% \text{ р})} + 16\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{Cu}$ используют для обработки ожогов.

• Другие реакции:

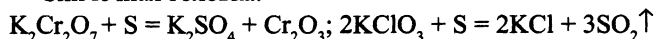


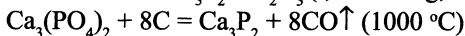
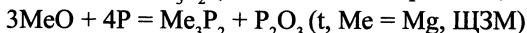
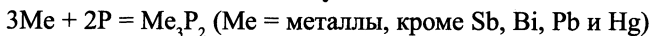
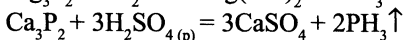
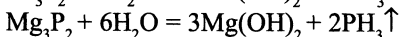
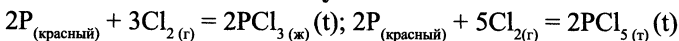
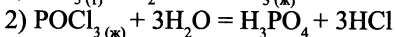
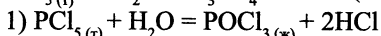
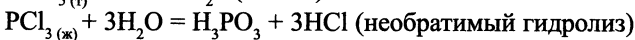
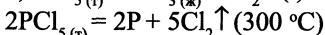
Использование фосфора в спичечном производстве

• Спичечная коробка:

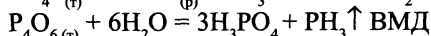
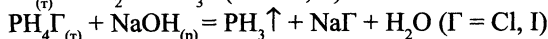
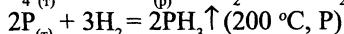
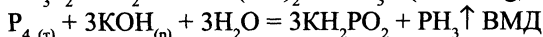
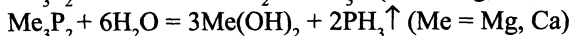
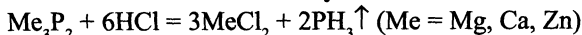


• Спичечная головка:

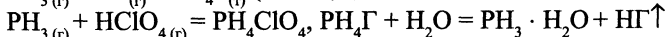
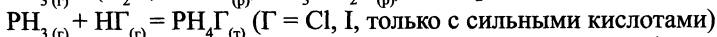


Фосфиды**Получение****Кислотно-основные свойства****Галогениды фосфора****Получение****Химические свойства****Фосфин PH_3**

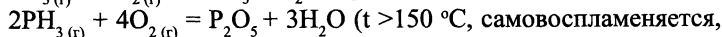
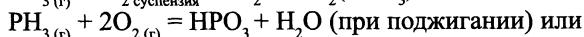
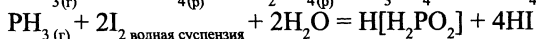
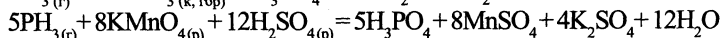
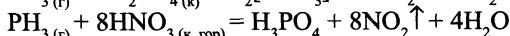
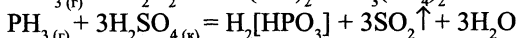
Ядовитый бесцветный газ с запахом чеснока, сильный восстановитель, малорастворим в воде. В отличие от аммиака в водных растворах основные свойства практически не проявляет; образует соли только с сильными кислотами; разложение богатых фосфором органических веществ без доступа воздуха с образованием PH_3 и последующее его окисление кислородом воздуха является причиной «блуждающих огней» на кладбищах и болотах; характерна sp^3 -гибридизация. В фосфине низшая степень окисления (–3) является менее устойчивой, чем в аммиаке, поэтому фосфин является более сильным восстановителем, чем аммиак.

Получение**Основные и восстановительные свойства**

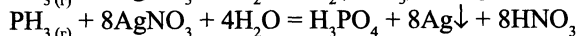
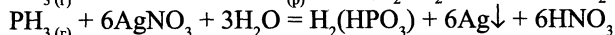
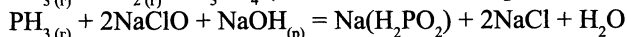
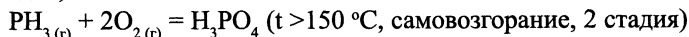
• основные свойства:



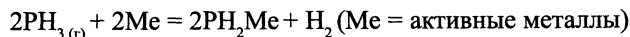
• восстановительные свойства:



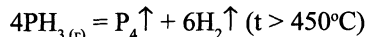
1 стадия)



• окислительные свойства:

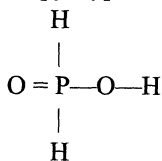


• окислительно-восстановительные свойства:

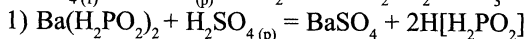
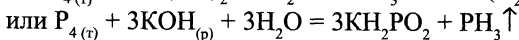
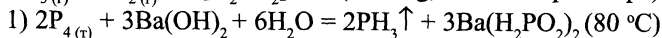
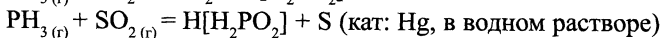
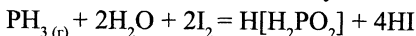
**Фосфорноватистая (фосфиновая)****кислота H_3PO_2 , или $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$**

Бесцветные кристаллы, кислота средней силы, сильный восстановитель; соли — *гипофосфиты*, валентность фосфора — (V), а сте-

пень окисления — (+1); одноосновная кислота, т. е. в реакциях замещается только один моль атома водорода; формульную единицу записывают так — $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$. Структурная формула:

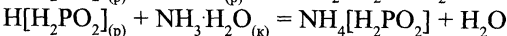
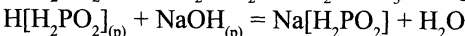
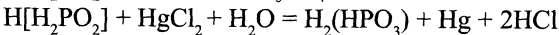
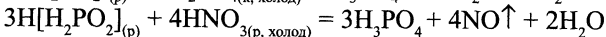
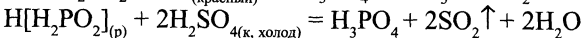
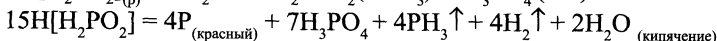
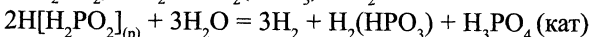
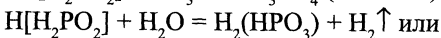
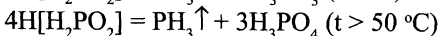
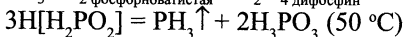
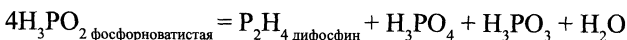


Получение

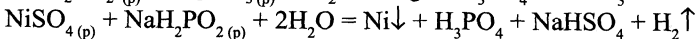
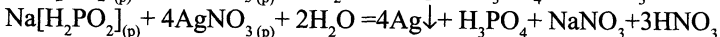
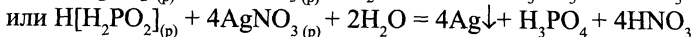
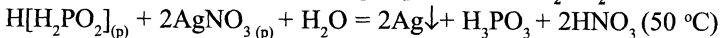


Кислотно-основные

и окислительно-восстановительные свойства



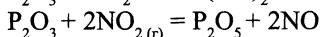
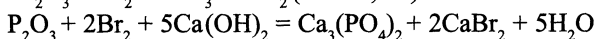
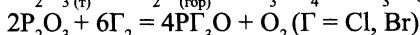
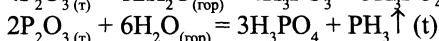
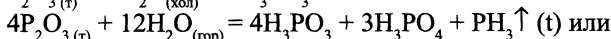
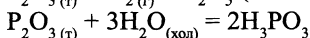
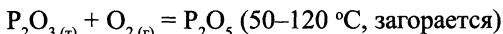
Аналитические реакции гипофосфит-ионов H_2PO_2^-



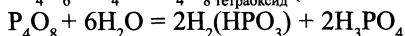
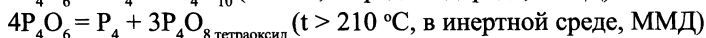
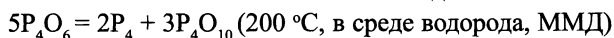
Оксид фосфора (III), триоксид дифосфора P_2O_3 или P_4O_6

P_2O_3 , или P_4O_6 , — ангидрид фосфористой кислоты; белая кристаллическая масса, плавится при $23,8^\circ C$; кислотный оксид, сильный восстановитель, реагирует с водой; P_2O_3 возгоняется в среде водорода при $177^\circ C$; его можно отделить от образующейся одновременно P_2O_5 , используя его большую летучесть. При обычных условиях соединяется с кислородом, что сопровождается свечением, пары ионизируют воздух; подобно фосфору, очень ядовит.

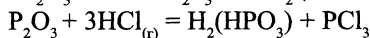
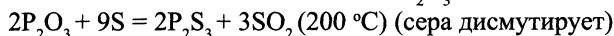
• Восстановительные свойства:



• Окислительно-восстановительная двойственность:

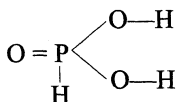


• Нет окисления-восстановления P_2O_3 :



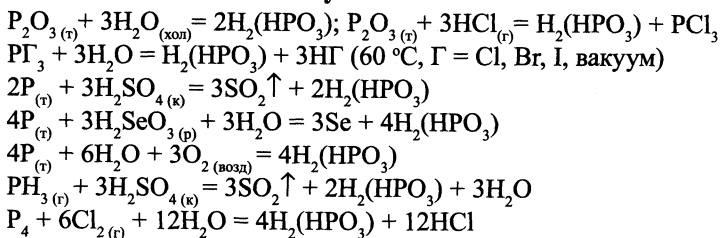
Фосфористая (фосфоновая) кислота H_3PO_3 , или $H_2(HPO_3)$

Двухосновная кислота средней силы, поэтому формульную единицу записывают так — $H_2(HPO_3)$, т. е. в реакциях замещаются только два моль атома водорода. Структурная формула:



Бесцветное, твердое легкорастворимое в воде вещество, сильный восстановитель; соли — *фосфиты* — нерастворимы в воде, кроме солей щелочных металлов.

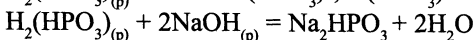
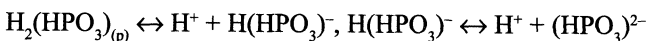
Получение



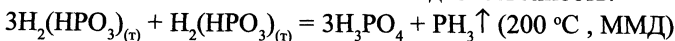
Кислотно-основные

и окислительно-восстановительные свойства

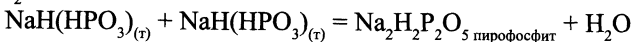
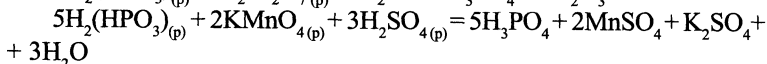
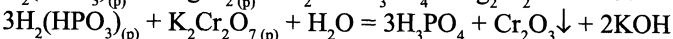
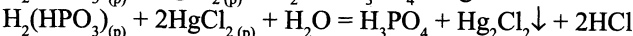
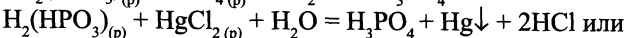
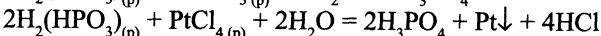
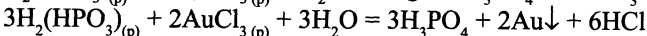
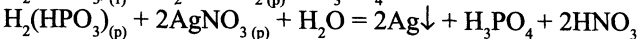
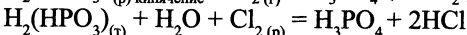
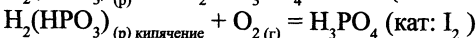
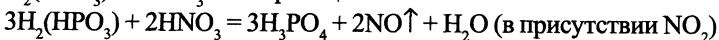
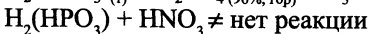
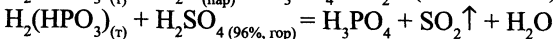
- Кислотные свойства:



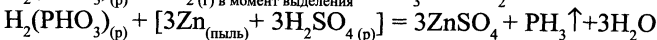
- Окислительно-восстановительная двойственность:

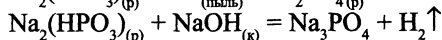
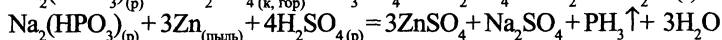
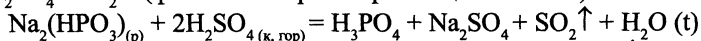
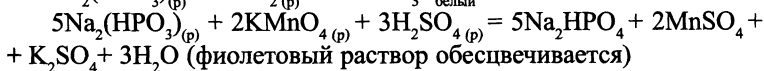
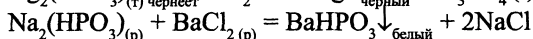
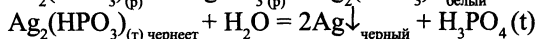
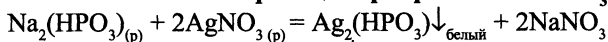


- Восстановительные свойства:

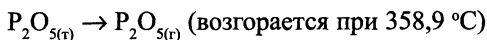


- Окислительные свойства:

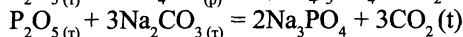
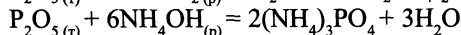
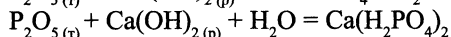
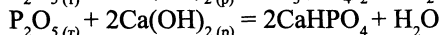
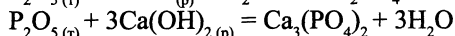
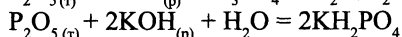
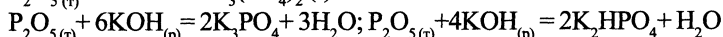
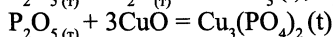
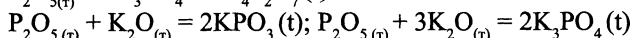
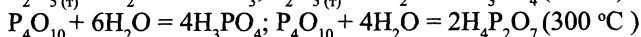
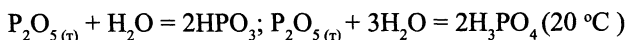


Аналитические реакции фосфит-ионов HPO_3^{2-} **Пентаоксид дифосфора,
оксид фосфора (V) P_2O_5 , или P_4O_{10}**

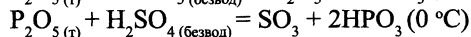
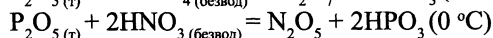
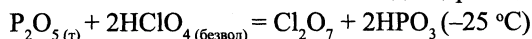
P_2O_5 — белое кристаллическое вещество (снегообразная масса), возгоняется при $358,9^\circ\text{C}$; имеет три модификации: *аморфная*, *стеклообразная* и *кристаллическая*; активно соединяется с водой, поэтому используют в качестве эффективного осушителя.

Кислотно-основные свойства P_2O_5 

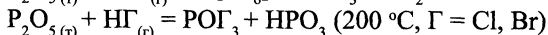
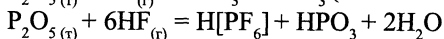
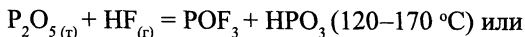
$\text{P}_2\text{O}_{5(r)} \rightarrow$ люминесцирует (свечение) зеленым светом под действием $h\nu$.



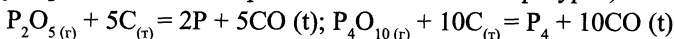
• Обезвоживание кислот за счет дегидратации:



- Реакции обмена:

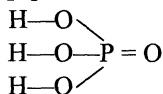


• Окислительные свойства (реакции восстановления фосфора могут протекать только при очень высоких температурах):



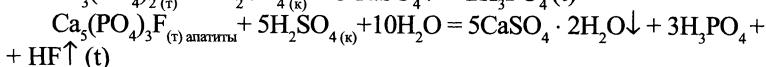
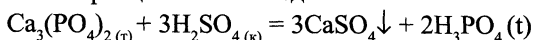
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (тетраоксофосфат (V) водорода)

Бесцветное кристаллическое вещество, плавится при $42,35^\circ\text{C}$, хорошо растворяется в воде; трехосновная кислота средней силы, характерна sp^3 -гибридизация фосфора в анионе PO_4^{3-} ; структурная формула:

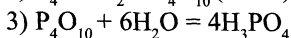
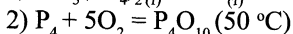
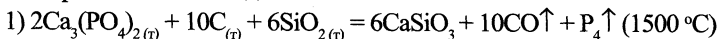


Получение

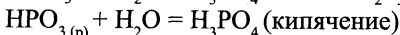
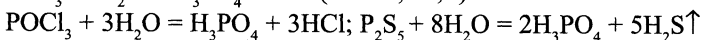
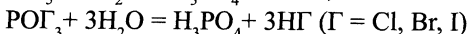
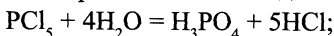
- Экстракционный метод:



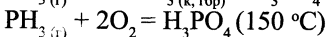
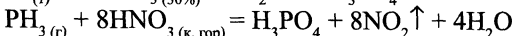
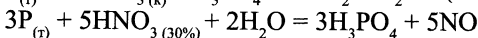
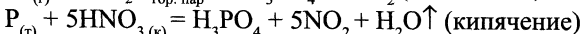
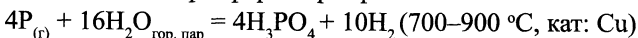
- Термический метод:



- Гидролизом галогенидов и сульфидов:

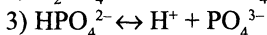
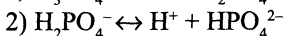
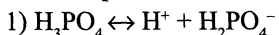


- Окислением фосфора и фосфина:

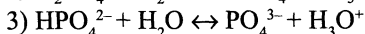
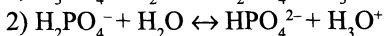
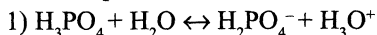


Кислотно-основные свойства

- Электролитическая диссоциация по теории Аррениуса:

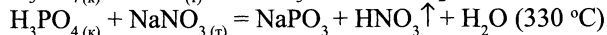
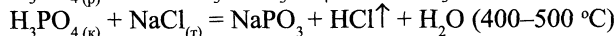
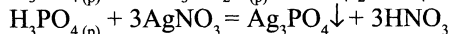
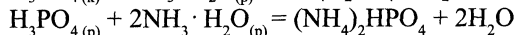
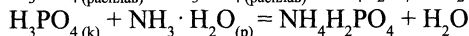
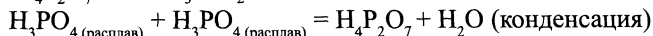
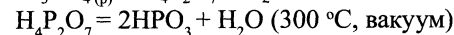
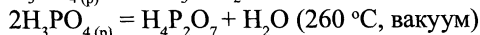
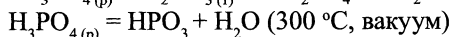
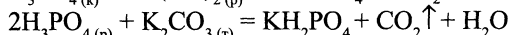
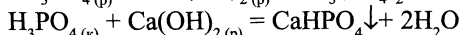
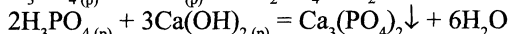
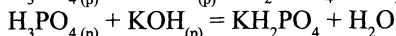
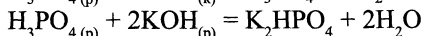
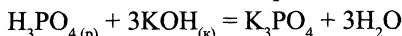


- Электролитическая диссоциация по протонной теории:

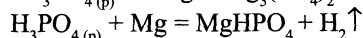
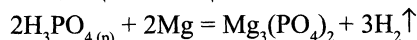


Приведенные уравнения реакций диссоциации представляют не действительное течение процесса, а лишь возможный ход протолиза, который имел бы место в присутствии достаточно сильных акцепторов протонов, способных нейтрализовать частицы H_3O^+ и сместить состояние равновесия вправо. При обычных условиях реализуется первая стадия диссоциации, что объясняется накапливанием ионов гидроксония (ионов водорода) в растворе.

- Кислотно-основные реакции:



- Реакции замещения:

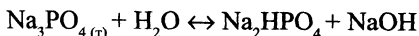


Соли ортофосфорной кислоты — фосфаты

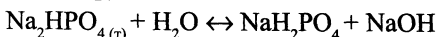
Средние фосфаты, кроме солей щелочных металлов, в воде нерастворимы; растворимость кислых солей выше, чем средних; в ряду $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{CaHPO}_4 < \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ растворимость увеличивается; H_3PO_4 (р) $\text{pH} < 7$; KH_2PO_4 (р) $\text{pH} < 4,6$; K_2HPO_4 (р) $\text{pH} = 8,9$; K_3PO_4 (р) $\text{pH} = 12,1$.

Гидролиз солей

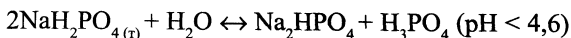
• Средние фосфаты создают щелочную среду ($\text{pH} = 12,7$; $0,1\text{M}$ раствор):



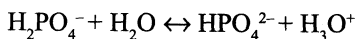
• Двухзамещенные кислые фосфаты создают щелочную среду ($\text{pH} = 8,9$; $0,1\text{M}$ раствор):



• Однозамещенные кислые фосфаты создают кислую среду ($\text{pH} < 4,6$):

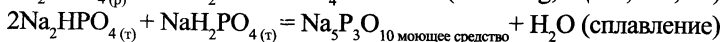
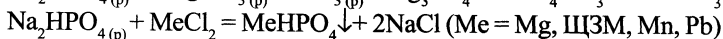
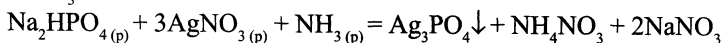
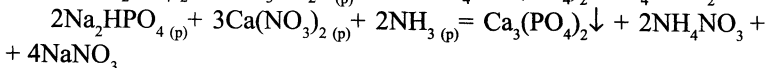
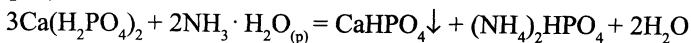
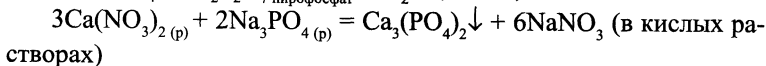
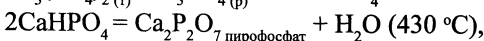
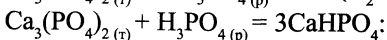
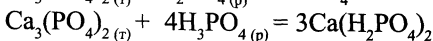
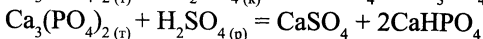
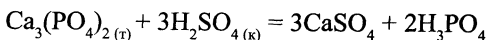


Внимание! Образование кислой среды связано с тем, что процесс диссоциации



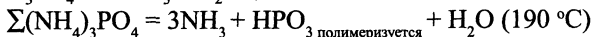
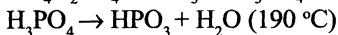
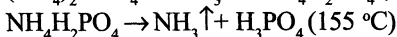
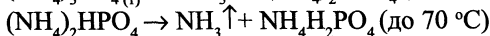
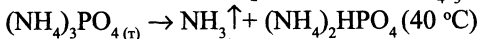
превалирует над процессом гидролиза.

• Реакции обмена:

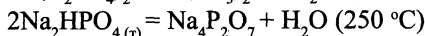
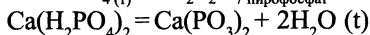
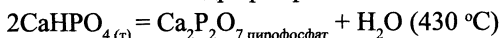


Разложение фосфатов

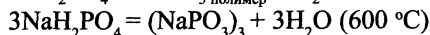
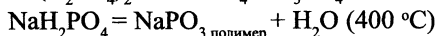
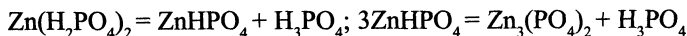
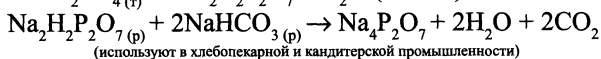
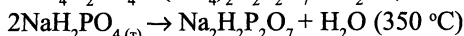
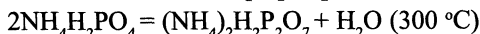
- Последовательное разложение $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:



- Разложение гидрофосфатов:



- Разложение дигидрофосфатов:



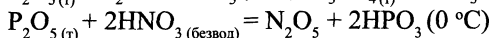
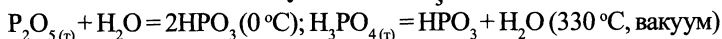
**Метафосфорная кислота HPO_3
(триоксофосфат (V) водорода)**

или полиметафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$

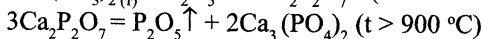
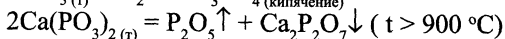
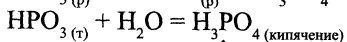
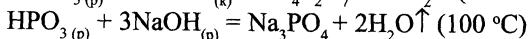
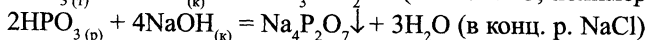
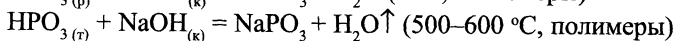
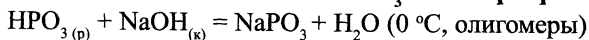
$(\text{HPO}_3)_n$ — кислоты средней силы, белые стекловидные гигроскопичные вещества; в раствор переходят в виде полимеров, хорошо растворяются в холодной воде, а в кипящей воде разлагаются, ядовиты; характерна sp^3 -гибридизация атома фосфора. NaPO_3 используют при производстве попкорна:



$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — входит в состав моющих средств.

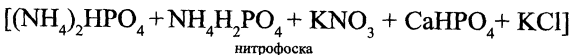
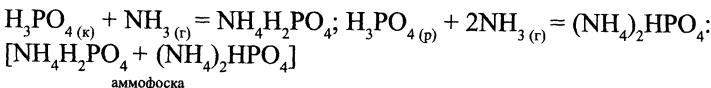
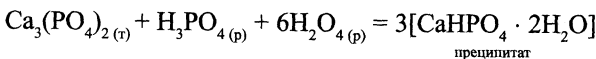
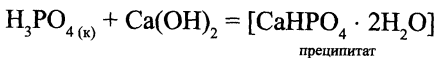
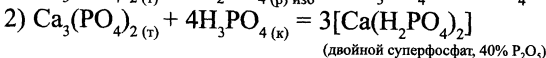
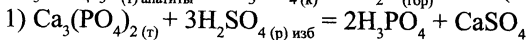
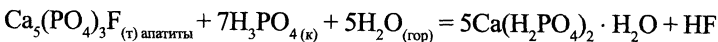
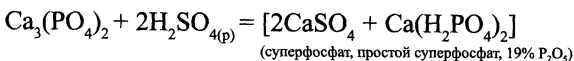
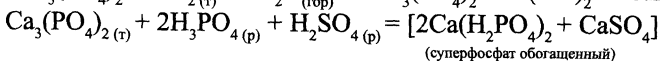
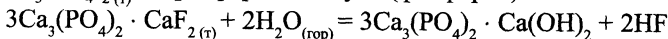
Получение HPO_3 

Кислотные свойства HPO_3 и метафосфатов



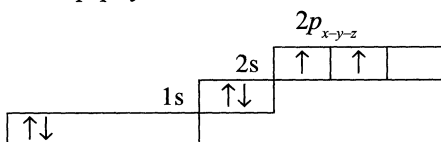
Фосфорные удобрения

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(т)$ — фосфоритная мука (фосфорит)



7. ХИМИЯ УГЛЕРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Аллотропные модификации: 1) *алмаз* [атом. крист. реш., характерна sp^3 -гибридизация, прозрачные бесцветные кристаллы]; 2) *графит* [атом. крист. реш., структура слоистая, характерна sp^2 -гибридизация, темно-серое вещество, мягкий материал, проводник, $t_{пл} = 3750\text{ }^{\circ}\text{C}$]; 3) *карбин* [sp -гибридизация, полимерные линейные молекулы, простые и кратные связи чередуются]; 4) фуллерены получены конденсацией паров графита [C_{60} – C_{70} , мол. крист. реш., sp^3 - и sp^2 -гибридизации атомов углерода, полупроводник, $t_{пл} = 500$ – $600\text{ }^{\circ}\text{C}$]; в химических реакциях кристаллическая решетка алмаза разрушается, а графита — нет; электронное строение: $1s^2 2s^2 p^2$, электронно-графическая формула:



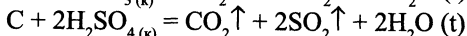
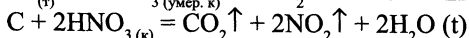
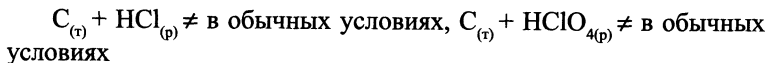
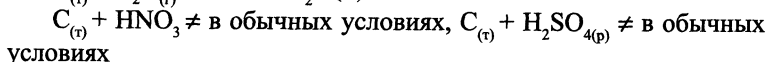
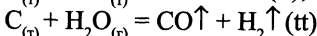
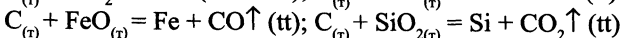
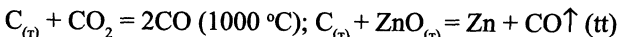
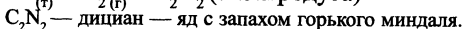
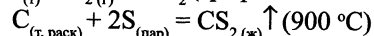
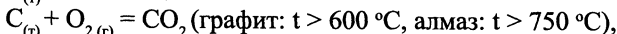
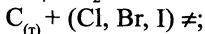
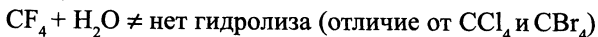
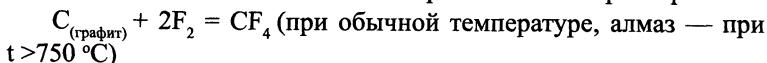
$C_{(графит)} \rightarrow C_{(газ)} \rightarrow C_{(фуллерен)}$ (вольтова дуга с последующей конденсацией паров)

$C_{(графит)} \rightarrow C_{(алмаз)}$ ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2000\text{ атм}$)

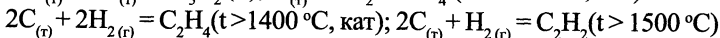
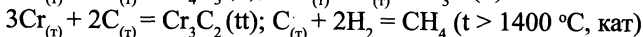
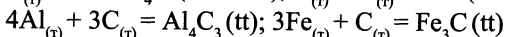
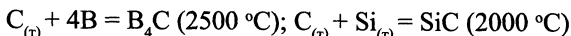
Алмаз — чрезвычайно устойчивая форма углерода, при обычных условиях не переходит в графит. Имеется в виду кинетическая устойчивость алмаза, так как термодинамически более устойчивой формой углерода является графит. При нагревании алмаза без доступа воздуха выше температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается его переход в графит. Из алмазов с помощью особой огранки, специально выявляющей блеск, изготавливают **бриллианты**, сверкающие всеми цветами радуги в отраженном свете. Бриллианты — очень дорогие драгоценные камни (масса бриллианта измеряется в каратах, $1\text{ карат} = 0,2\text{ г}$). В отличие от графита алмаз не проводит электрический ток.

Химические свойства

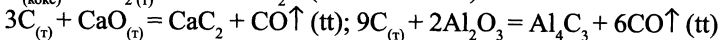
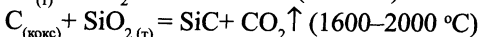
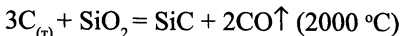
- Восстановительные свойства выражены сильно при нагревании:



- Окислительные свойства:

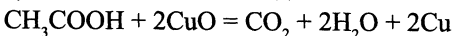


- Окислительно-восстановительная двойственность:

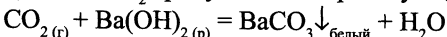


Открытие углерода и водорода в органических соединениях:

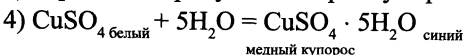
1) в исходное вещество добавляют CuO и сжигают:



2) затем CO₂ пропускают в баритовую воду:

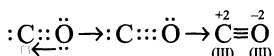
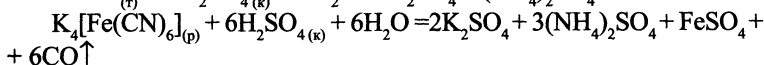
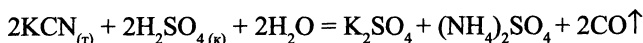
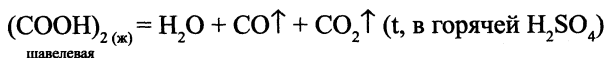
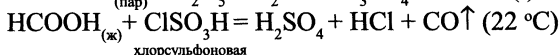
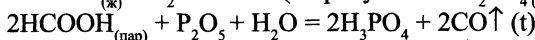
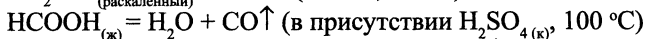
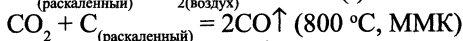
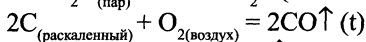
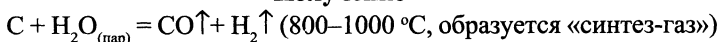
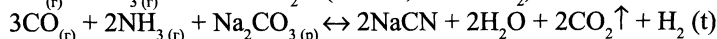
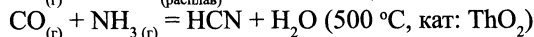
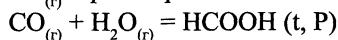
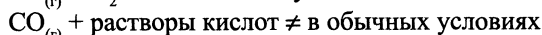
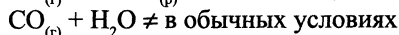
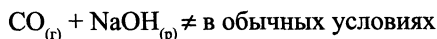


3) пары воды пропускают через сульфат меди:

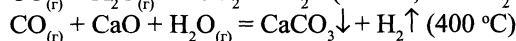
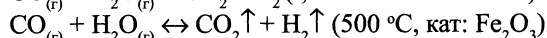
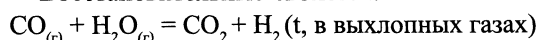


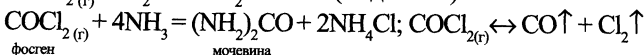
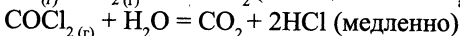
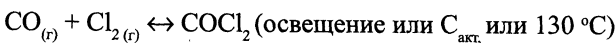
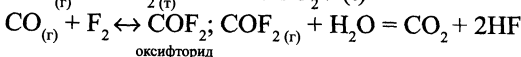
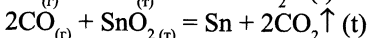
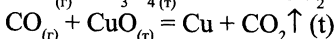
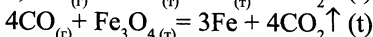
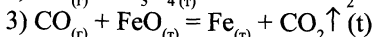
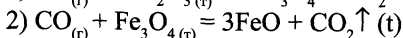
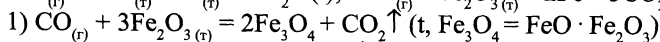
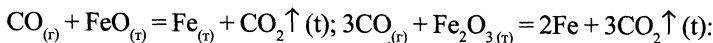
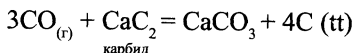
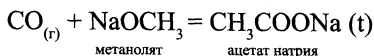
Моноксид углерода, оксид углерода (II) $C \equiv O$

CO — бесцветный, очень ядовитый газ без запаха (угарный газ блокирует гемоглобин), в воде малорастворим и с ней не взаимодействует, несолеобразующий оксид, сильный восстановитель; характерна тройная связь: одна связь образуется по донорно-акцепторному механизму, остальные — по обменному; донором электронной пары является кислород:

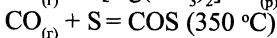
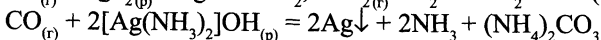
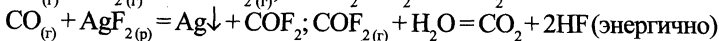
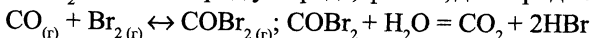
**Получение****Химические свойства**

• Восстановительные свойства:

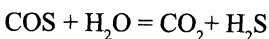




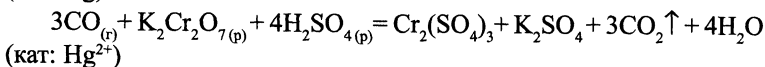
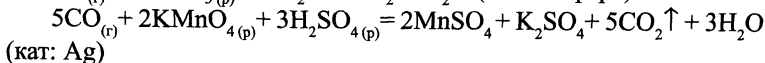
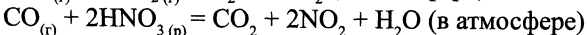
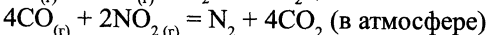
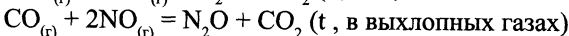
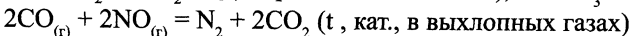
COCl_2 — оксихлорид углерода, фосген, дихлорид карбонил



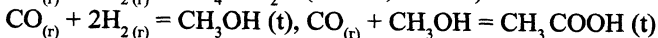
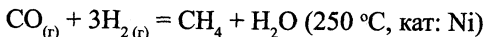
карбонил-сульфид

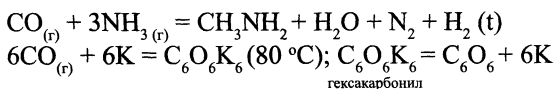


серооксид углерода

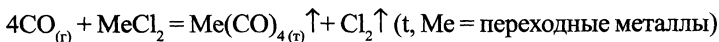
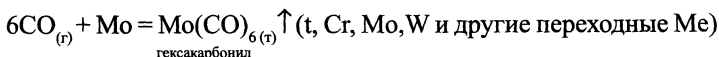
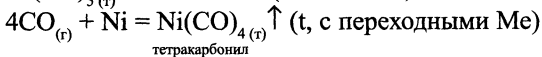
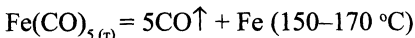
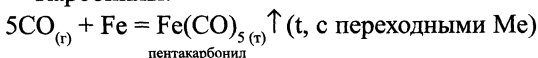


• Окислительные свойства:





• Карбонилы:

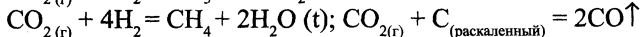
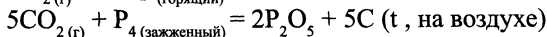
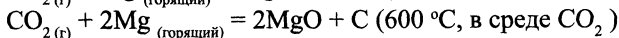
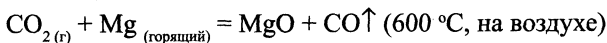


Диоксид углерода CO_2 , оксид углерода (IV) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Угольная кислота (триоксокарбонат(IV) водорода)

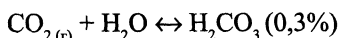
CO_2 — газ без цвета и запаха, в твердом виде — «сухой лед»; кислотный оксид-ангидрид угольной кислоты, мало растворим в воде и обратимо взаимодействует с ней, равновесие сильно смещено в сторону углекислого газа; характерна *sp*-гибридизация атома углерода, валентный угол составляет 180° , линейное строение; угольная кислота очень слабая, существует только в разбавленных водных растворах; атмосфера Венеры содержит 95% углекислого газа. Угольная кислота существует в водных растворах в состоянии равновесия с гидратом диоксида углерода, а растворенный гидрат находится в равновесии с газообразным диоксидом углерода:



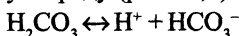
• Окислительные свойства:



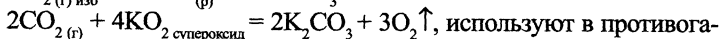
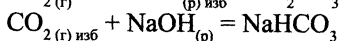
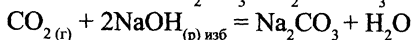
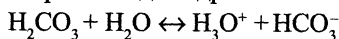
• Кислотные свойства:



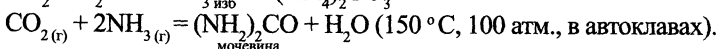
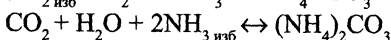
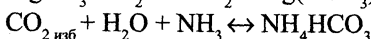
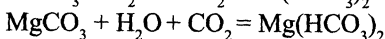
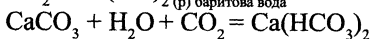
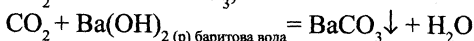
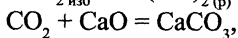
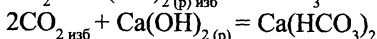
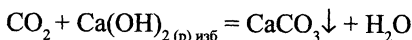
H_2CO_3 существует только в разбавленных водных растворах, создавая при этом кислую среду ($\text{pH} = 3,7$):



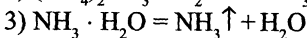
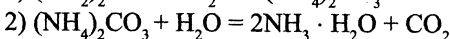
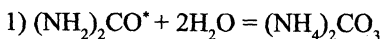
Процесс обратимой диссоциации можно представить и с точки зрения протонной теории в виде гидролиза:



зах

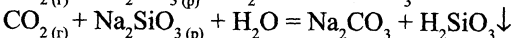
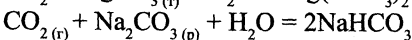
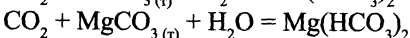
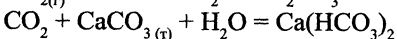
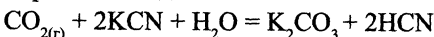


В отхожих местах:

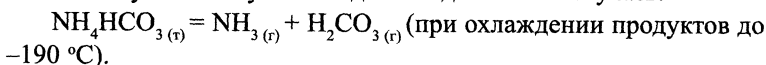


* $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — карбамид, мочеви́на — белые кристаллы, хорошо

растворимые в воде

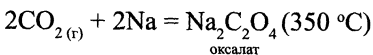
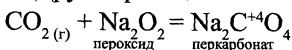


Угольную кислоту в свободном виде можно получать:



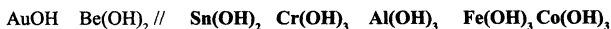
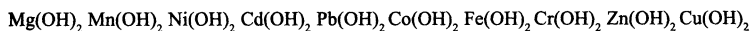
$\text{KHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_{3(r)} + \text{KCl}$ (в метаноле, замораживание азотом и нагревание до 25°C).

• Другие реакции:

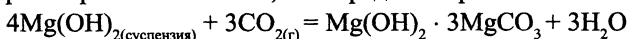


Установлено, что угольная кислота реагирует только с теми слабыми основаниями, произведение растворимости которых не меньше, чем 10^{-22} .

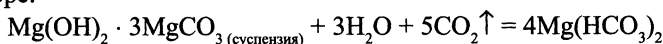
- В представленном ряду слабых оснований



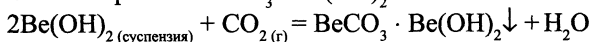
с угольной кислотой могут реагировать только те, которые расположены до гидроксида олова. При этом в основном образуются менее растворимые основные, а не средние карбонаты:



- При насыщении водной суспензии MgCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2 \times 3\text{MgCO}_3$ углекислым газом происходит растворение осадка с образованием гидрокарбоната $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, существующего только в растворе:



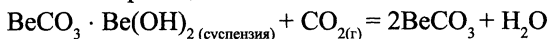
- При насыщении $\text{Be}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадает основной карбонат $\text{BeCO}_3 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$:



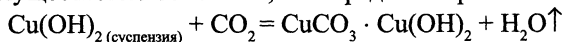
При пропускании большого избытка углекислого газа в осадок выпадает BeCO_3 :



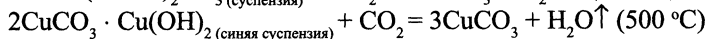
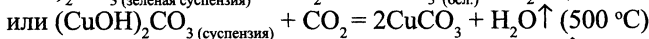
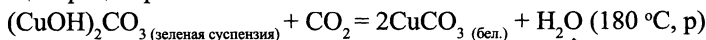
так как имеет место реакция:



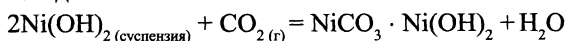
- При насыщении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ углекислым газом образуется также преимущественно основной, а не средний карбонат:



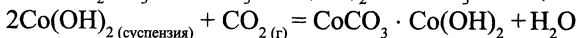
Состав осаждающихся карбонатов зависит от температуры и концентраций реагентов.



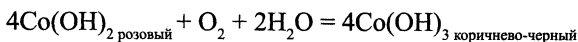
- При насыщении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадают, в зависимости от условий, основные карбонаты различного состава от 5 : 1 до 1 : 4:



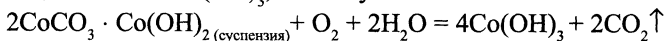
• При насыщении $\text{Co}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадают, в зависимости от условий, основные карбонаты различного состава ($(\text{Co}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_3$, $2\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$, $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$):



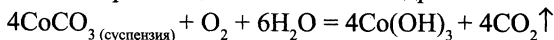
Но для кобальта характерны соединения в более устойчивой степени окисления (+3), поэтому $\text{Co}(\text{OH})_2$ медленно окисляется на воздухе:



Из-за сильного гидролиза $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3$ неустойчив в растворе и переходит также в $\text{Co}(\text{OH})_3$, поэтому можно записать:



Аналогично происходят окисление и гидролиз CoCO_3 :

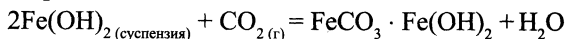


• Из представленного ряда слабых оснований очевидно, что

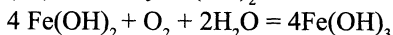
$$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 \neq$$

• Те же самые реакции характерны и для соединений двух- и трехвалентного железа.

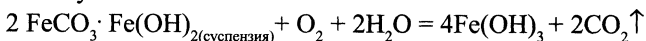
При насыщении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадает основной карбонат:



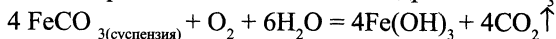
Но для железа характерны соединения в более устойчивой степени окисления (+3), поэтому $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется на воздухе:



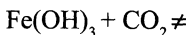
Поэтому можно записать:



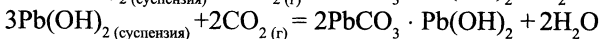
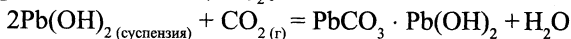
Аналогично происходят окисление и гидролиз FeCO_3 :



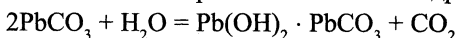
Из представленного ряда слабых оснований очевидно, что:



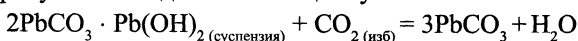
• При насыщении $\text{Pb}(\text{OH})_2$ углекислым газом имеет место:



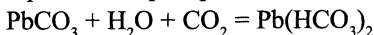
Образование основного карбоната связано с гидролизом:



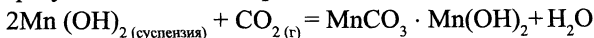
В присутствии воды он поглощает углекислый газ:



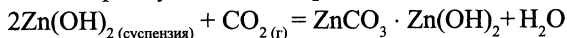
При насыщении водной суспензии углекислым газом карбонат переходит в растворимый гидрокарбонат:



• При насыщении суспензированного $\text{Mn}(\text{OH})_2$ угольной кислотой образуется основной карбонат:



• Основной карбонат цинка образуется при пропускании углекислого газа через суспензию гидроксида:

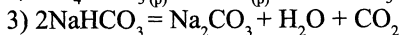
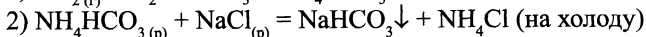
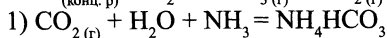
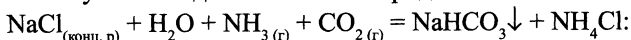


Карбонаты и гидрокарбонаты (триоксокарбонаты (IV))

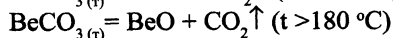
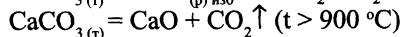
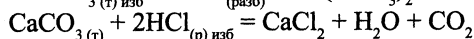
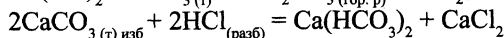
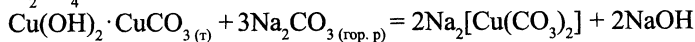
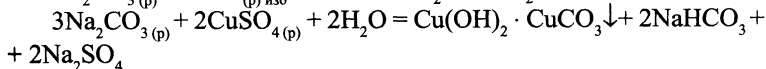
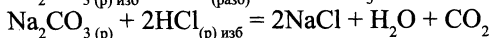
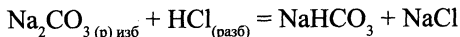
Соли угольной кислоты — карбонаты щелочных металлов, кроме лития, растворимы в воде; карбонаты других металлов нерастворимы; все гидрокарбонаты растворимы в воде, подвергаются гидролизу; в CO_3^{2-} характерна sp^2 -гибридизация, валентный угол равен 120° ; Na_2CO_3 и K_2CO_3 плавятся без разложения, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристаллическая сода, Na_2CO_3 — кальцинированная сода, NaHCO_3 — питьевая сода.

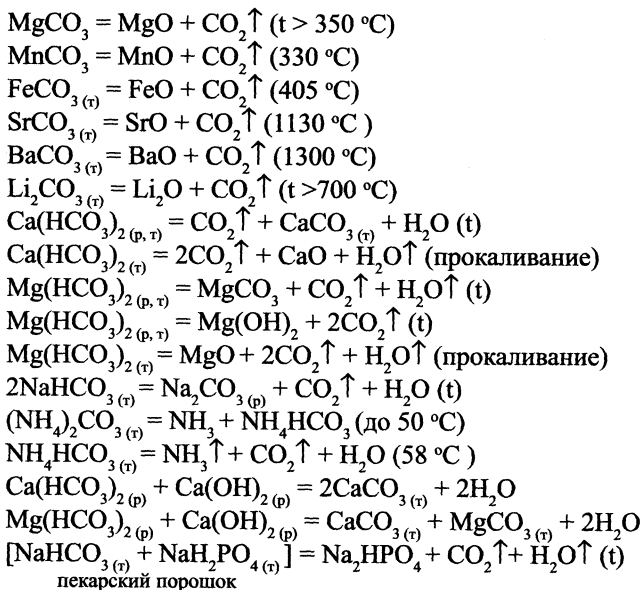
Получение

• Получение соды аммиачно-хлоридным способом:



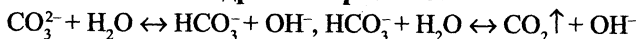
Химические свойства



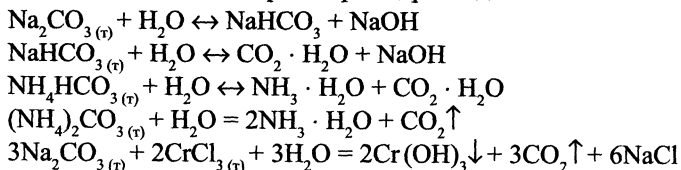


пекарский порошок

Гидролиз карбонатов

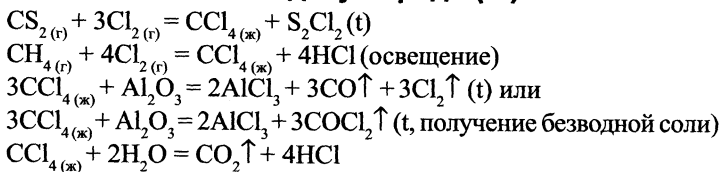


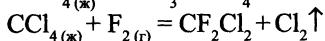
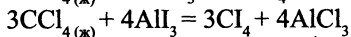
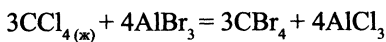
При обычных условиях реализуется только первая стадия гидролиза из-за накопления в растворе гидроксид-ионов:



Равновесие полностью смещено вправо за счет образования слабых электролитов, газа и осадка.

Галогениды углерода (IV)

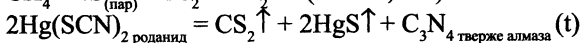
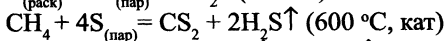
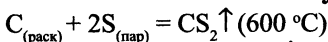




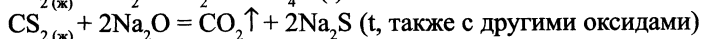
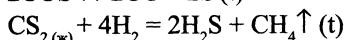
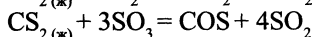
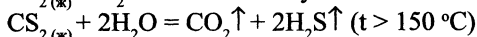
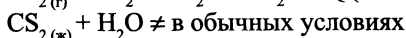
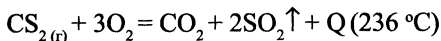
Дисульфид углерода (сероуглерод) CS_2

Бесцветная летучая жидкость, ядовит, легко воспламеняется, растворитель фосфора, серы, йода, жиров, нерастворим в воде, характерна *sp*-гибридизация, валентный угол составляет 180° .

Получение



Свойства

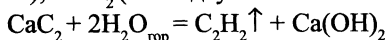


Карбиды

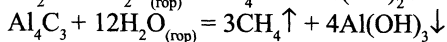
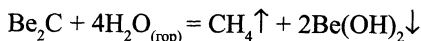
Соединения углерода с металлами и неметаллами, которые по отношению к углероду являются электроположительными, называются *карбидами*.

Карбиды первого типа

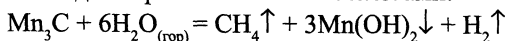
- Карбиды, производные ацетилена, разлагаемые водой и разбавленными кислотами: Me_2C_2 (Me = одновалентные активные металлы); MeC_2 (Me = двухвалентные активные металлы).



- Карбиды, производные метана, разлагаемые водой и разбавленными кислотами (Be_2C и Al_4C_3):

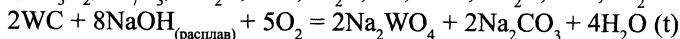
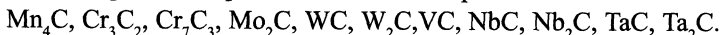


• Карбиды, образующие смесь различных продуктов и разлагаемые водой и разбавленными кислотами:

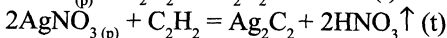
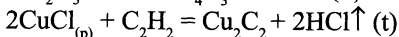
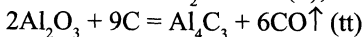


Карбиды второго типа

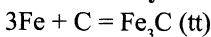
• Карбиды, не разлагаемые водой и разбавленными кислотами:



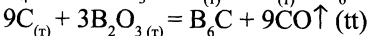
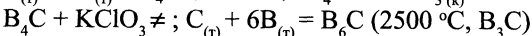
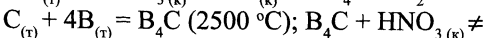
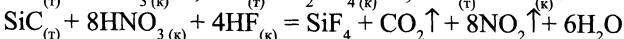
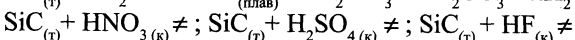
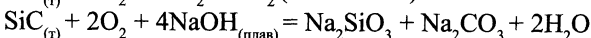
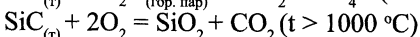
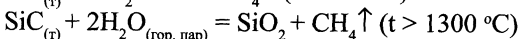
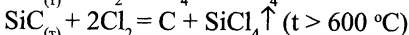
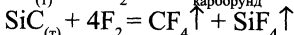
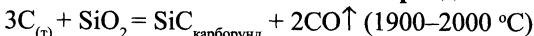
Получение ионных карбидов



Получение металлоподобных карбидов

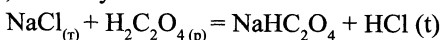


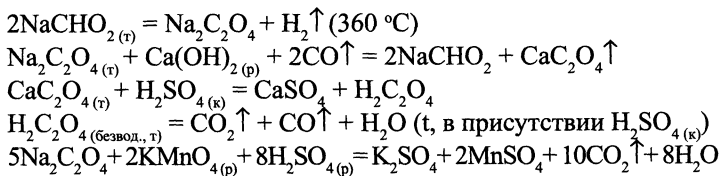
Ковалентные карбиды



Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Кислота средней силы, растворима в воде, менее летуча, чем HCl , поэтому вытесняет ее:

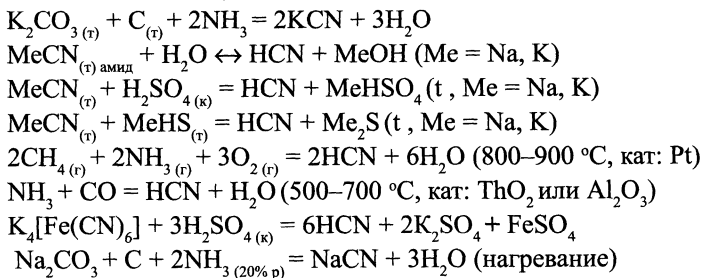




Синильная кислота HCN (H—C $\equiv$ N) и цианиды

Бесцветная, очень ядовитая летучая жидкость; слабая кислота с запахом горького миндаля (на самом деле запах другой). В ряду источников синильной кислоты, доступных каждому, можно назвать семена абрикосов, персиков, вишен, горького миндаля, в которых содержится гликозид амигдалин, образующий при гидролизе две молекулы глюкозы, молекулу бензальдегида и молекулу синильной кислоты; противоядие: H_2O_2 , глюкоза, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; соли — цианиды — легко гидролизуются.

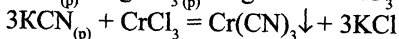
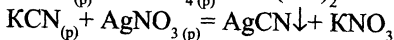
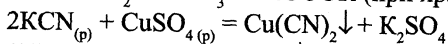
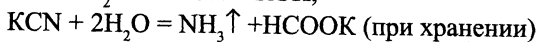
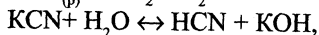
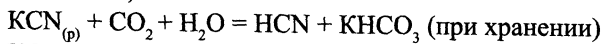
Получение HCN и цианидов



Химические свойства

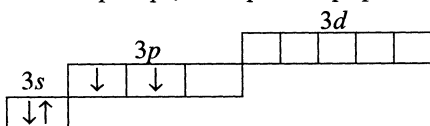


$4\text{HCN}_{(p)} + 5\text{O}_{2(r)} = 4\text{CO}_2\uparrow + 2\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (сгорает сине-фиолетовым пламенем)

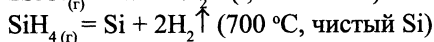
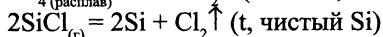
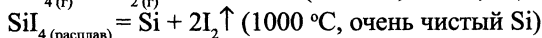
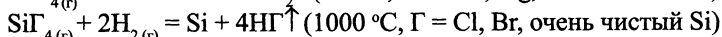
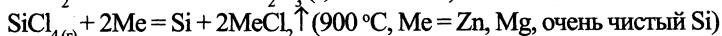
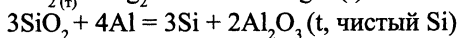
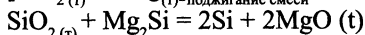
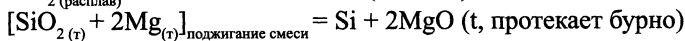
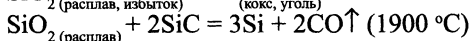
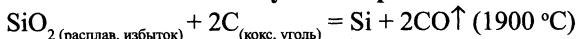


8. ХИМИЯ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

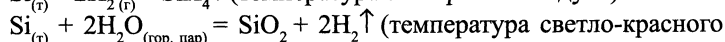
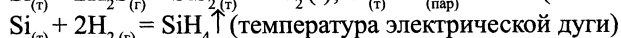
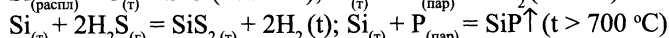
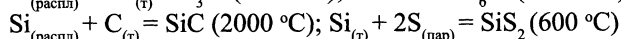
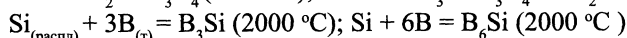
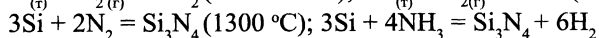
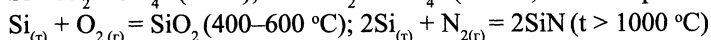
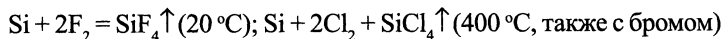
Кремний — неметалл с атомной кристаллической решеткой; твердое, хрупкое вещество с металлическим блеском, полупроводник; кислоты, кроме фтороводородной, на него не действуют, в щелочах растворяется, с водой реагирует в присутствии следов щелочи; электронное строение: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^2$, электронно-графическая формула:



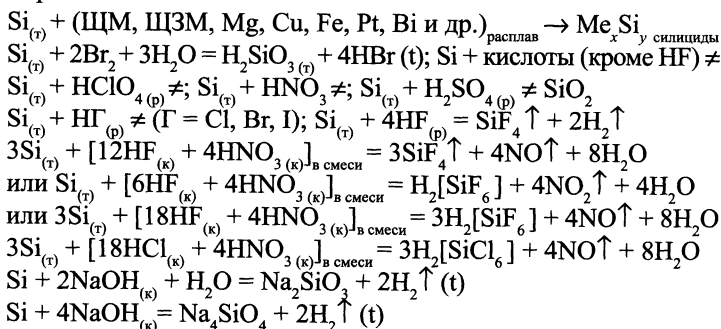
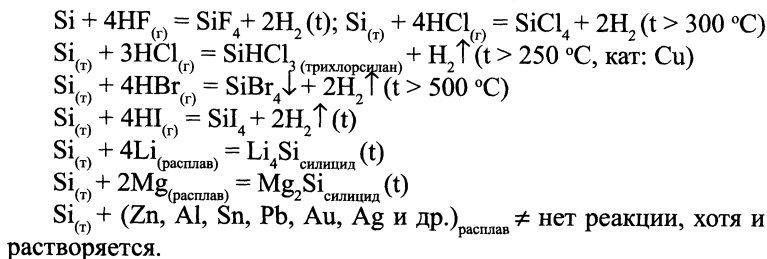
Получение кремния



Химические свойства



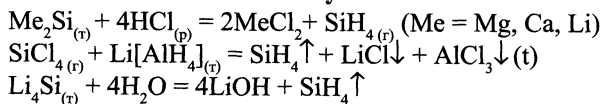
каления)



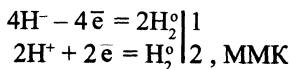
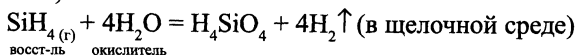
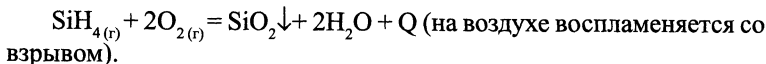
Силан SiH_4 (Si^{+4}H_4)

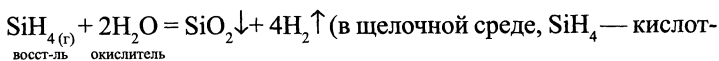
Силан — бесцветное газообразное вещество с неприятным запахом, самовоспламеняется на воздухе, токсичен; является восстановителем за счет того, что атомная частица водорода в силане несет частичный отрицательный заряд, характерна sp^3 -гибридизация, валентный угол составляет $109^\circ 5'$.

Получение

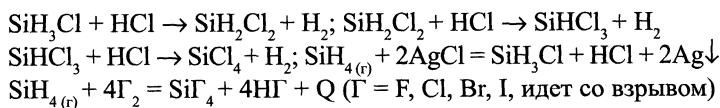
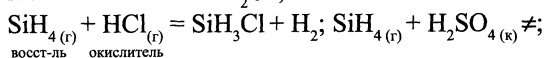
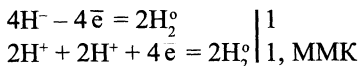
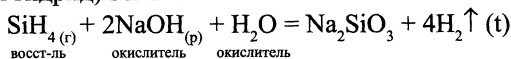


Восстановительные свойства





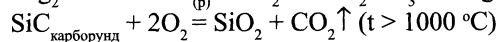
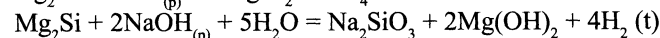
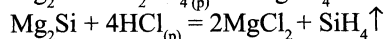
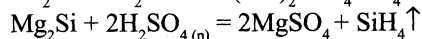
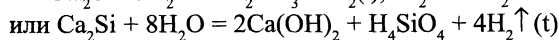
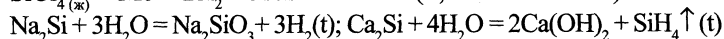
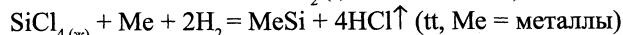
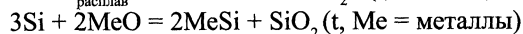
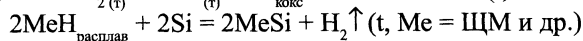
ный гидрид) ММК.



Силициды

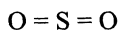
В силицидах ЦМ и ЦЗМ преобладает ионная связь, они не подчиняются правилам валентности — нестехиометрические соединения $\text{Si}_{(\text{г})} + (\text{элементы 1–10 групп, кроме Be})_{\text{расплав}} \rightarrow \text{Me}_x\text{Si}_y$.

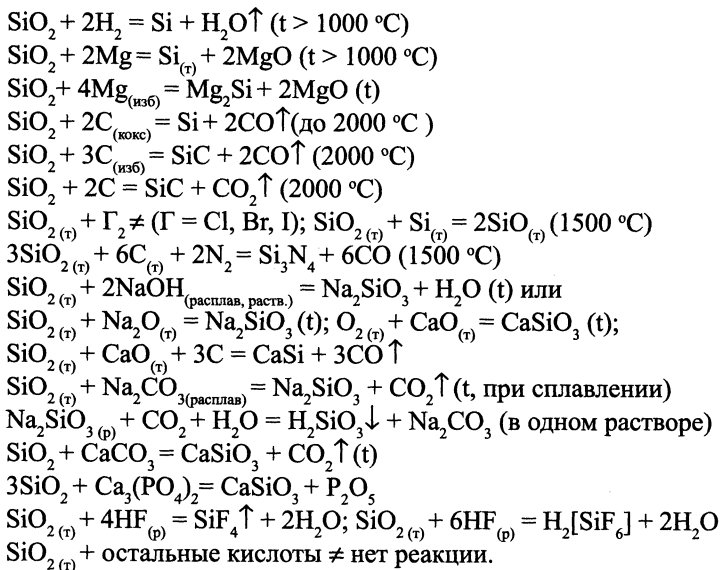
$x\text{SiO}_{2(\text{г})} + \text{MeO}_{(\text{г})} + (1 + 2x)\text{C}_{\text{кокс}} = \text{MeSi}_x + (1 + 2x)\text{CO}\uparrow (\text{т, Me} = \text{метал-}$
 лы) или $\text{SiO}_{2(\text{г})} + \text{MeO}_{(\text{г})} + 3\text{C}_{\text{кокс}} = \text{MeSi} + 3\text{CO}\uparrow (\text{т, Me} = \text{металлы})$.



Диоксид кремния (оксид кремния (IV)) SiO_2

SiO_2 — кремнезем, песок, кварц: горный хрусталь (аметист, топаз), кремень, агат, яшма; SiO_2 образует три устойчивые кристаллические модификации: кварц, тридимит и кристобалит, а также аморфный кремнезем — полимеры; в воде, кислотах и царской водке не растворяются, растворяются в щелочах и HF; кислотный оксид; линейное строение:

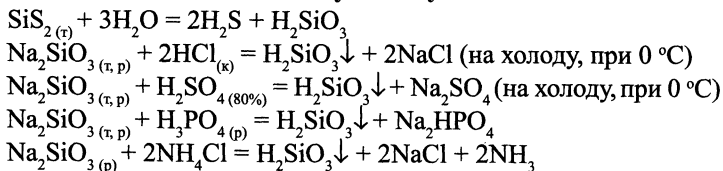




Метакремниевая кислота H_2SiO_3 (триоксосиликат(IV) водорода)

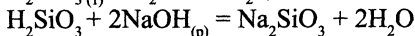
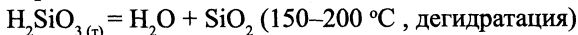
Кремниевые кислоты — очень слабые и малорастворимые в воде вещества. Известны соли метакремниевой кислоты $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ — *силикаты* и ортокремниевой кислоты $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ — *ортосиликаты*. В воде кремниевые кислоты образуют коллоидные растворы. выпадают из раствора в виде студенистого осадка или полимеризуется в коллоидное состояние ($\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$), золь переходит в гель — *силикагель*, соли — силикаты — сильно гидролизуются с образованием щелочной среды.

Возможные пути получения

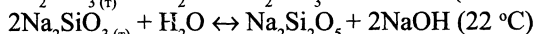
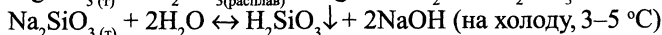
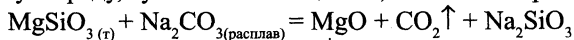


Химические свойства

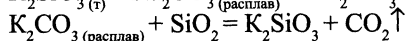
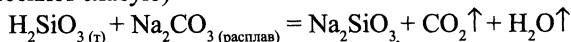
Метакремниевая кислота термически неустойчива и при нагревании разлагается:

**Силикаты**

Растворимы только силикаты натрия и калия, их концентрированные растворы в воде обладают клейкостью и вяжущими свойствами — жидкие стекла, они сильно гидролизованы и создают щелочную среду, тугоплавкие вещества, не имеют окраски.

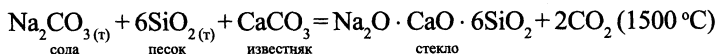
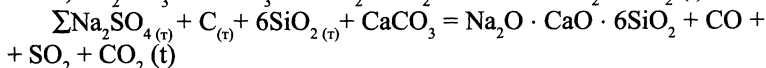
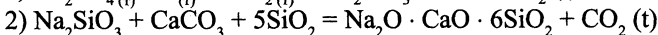
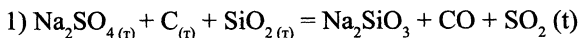


$\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{р}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (более сильная кислота вытесняет слабую)

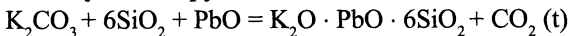


$\text{K}_2\text{SiO}_3(\text{к})$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{к})$ — канцелярский клей, «жидкое стекло».

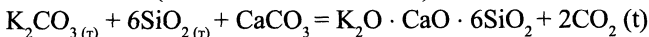
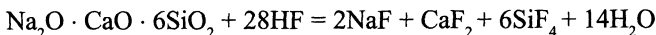
• **Получение обыкновенного оконного стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$**

I способ:**II способ:**

• **Получение хрусталя:**



• Калийное (богемское или ценское) стекло

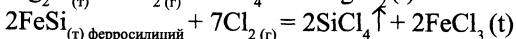
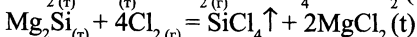
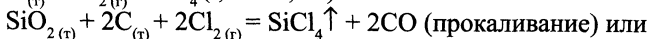
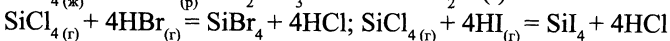
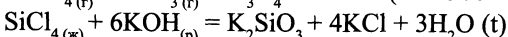
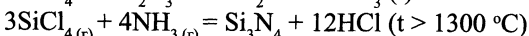
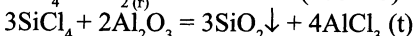
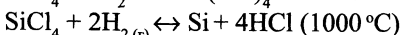
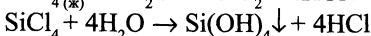
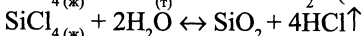
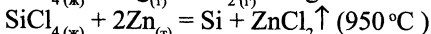
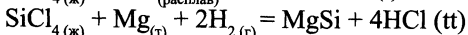
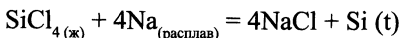
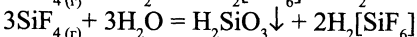
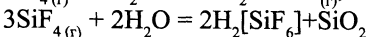
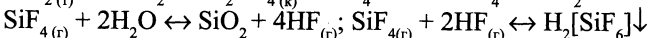
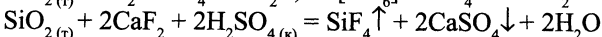
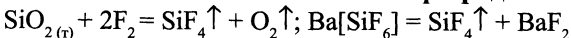
**Реакция взаимодействия стекла с HF**

Примеси окрашивают стекла: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — в голубой цвет; Cr_2O_3 — в зеленый; CoO — в синий; Cu_2O — в красный. Добавки CaO , B_2O_3 , BaO , MgO повышают механическую прочность стекла.

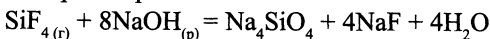
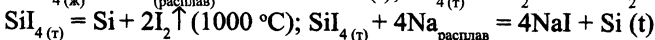
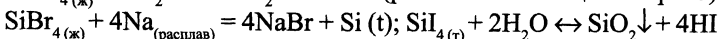
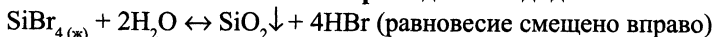
Галогениды кремния

SiF_4 — бесцветный газ с резким запахом;

SiCl_4 — жидкость, характерна sp^3 -гибридизация, валентный угол составляет $109^\circ 5'$.

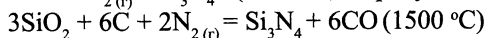
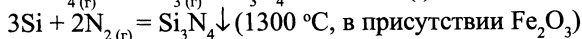
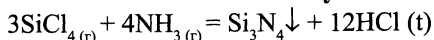
Получение**Химические свойства хлоридов****Химические свойства фторидов**

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ — кремнефтористоводородная кислота существует только в растворе.

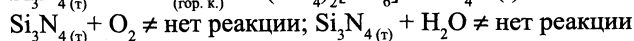
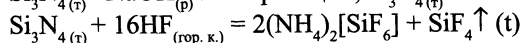
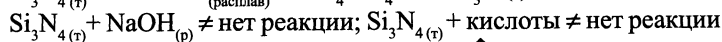
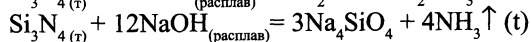
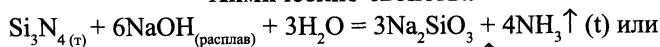
**Химические свойства бромидов и йодидов**

Нитриды кремния

Получение



Химические свойства

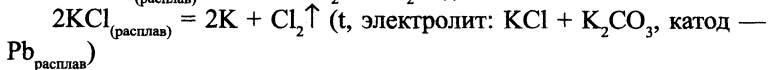
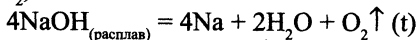
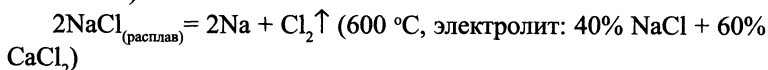
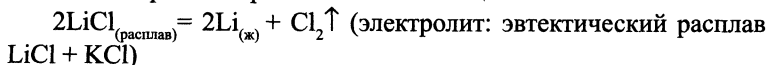


9. ХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Li, Na, K, Rb, Cs)

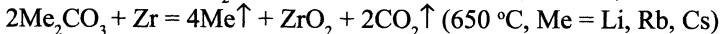
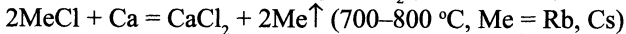
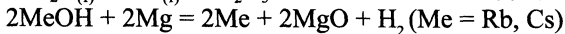
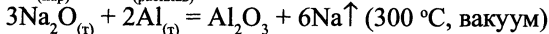
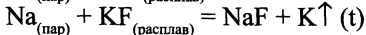
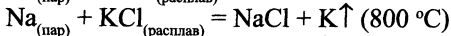
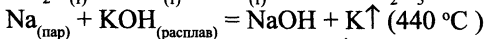
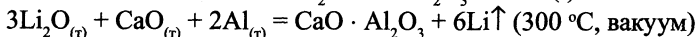
Li, Na, K, Rb — серебристо-белые металлы, цезий — золотисто-желтый, литий хранят под слоем эфира, остальные — под слоем керосина или жидкого парафина. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3$ — сподумен, NaCl — каменная соль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль (мирабилит), Na_3AlF_6 — криолит, KCl — сильвин, KCl · NaCl — сильвинит, KCl · MgCl₂ · 6H₂O — карналлит. Окрашивают пламя: Li⁺ — в карминово-красный, Na⁺ — в желтый, K⁺ — в бледно-фиолетовый, Rb⁺ — в темно-красный, Cs⁺ — в бледно-голубой.

Получение щелочных металлов

- Электролизом расплавов солей и щелочей:



- Металлотермическим методом:



- Термолизом сложных веществ:

$2\text{MeN}_3 = 2\text{Me}\uparrow + 3\text{N}_2\uparrow$ (300 °С, Me = Na, K, Rb, Cs, LiN_3 — не разл.)

- Восстановлением соды:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{Na}\uparrow + 3\text{CO}\uparrow$ (прокаливание, старый метод)

- Методом Грейсхейма:

$2\text{KCl} + \text{CaC}_2 = 2\text{K}\uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{C}(\text{t})$

$2\text{KF} + \text{CaC}_2 = 2\text{K}\uparrow + \text{CaF}_2 + 2\text{C}(\text{t})$

$\text{CaC}_2 + 2\text{CsCl} = 2\text{C} + \text{CaCl}_2 + 2\text{Cs}\uparrow(\text{t})$

- Кремнийтермией

$\text{Si} + 4\text{CaO} + 4\text{KCl} = 2\text{CaCl}_2 + 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 4\text{K}\uparrow(\text{t})$

$2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{CaO} + \text{Si} = [2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 4\text{Li}\uparrow$ (300 °С, вакуум)

Химические свойства

- Взаимодействие с кислородом (при горении щелочных металлов в атмосфере кислорода обычно образуются различные продукты):

1) литий образует нормальный оксид:

$4\text{Li}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Li}_2\text{O}$ (основной продукт)

2) натрий переходит в пероксид:

$2\text{Na}_{(\text{расплав})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{Na}_2\text{O}_2$ (350 °С, основной продукт)

— калий, рубидий и цезий при этих условиях образуют надпероксиды (супероксиды):

$\text{Me}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{MeO}_2$ (Me = K, Rb, Cs) желтый

- взаимодействие с водородом:

$2\text{Na}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NaH}(\text{т}); 2\text{Li}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{LiH}(\text{т}); 2\text{K}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{KH}(\text{т})$

- Взаимодействие с другими веществами:

$6\text{Li}_{(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{Li}_3\text{N}$ (медленно — в обычных условиях, быстро — при 250 °С)

$6\text{Me}_{(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{Me}_3\text{N}(\text{т}, \text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$

$2\text{Me}_3\text{N} = 6\text{Me} + \text{N}_2(\text{т}, \text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{взрыв})$

$2\text{Na}_3\text{N} = 6\text{Na} + \text{N}_2(200\text{ °С})$

$\text{Me}_3\text{N} + 3\text{H}_2 = 3\text{MeH} + \text{NH}_3(\text{т}); \text{Na}_3\text{N} + 3\text{H}_2 = 3\text{NaH} + \text{NH}_3(120\text{ °С})$

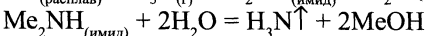
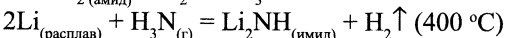
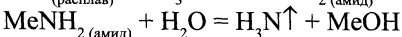
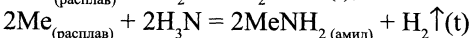
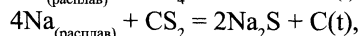
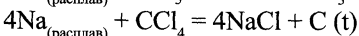
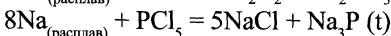
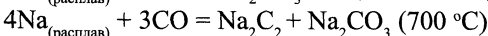
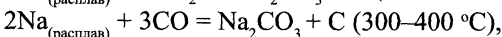
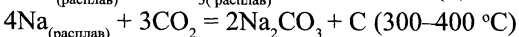
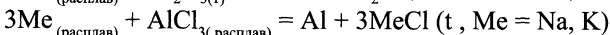
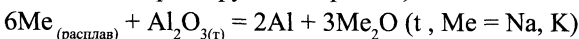
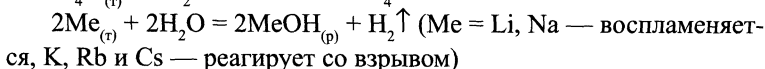
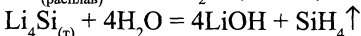
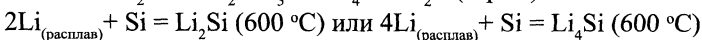
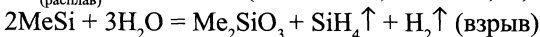
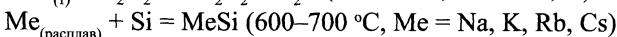
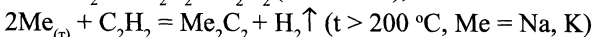
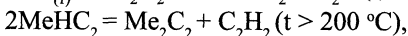
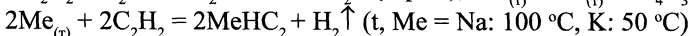
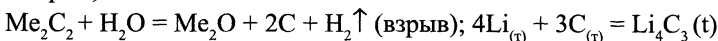
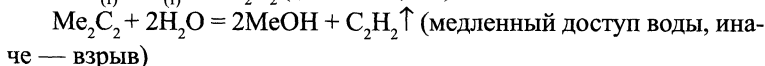
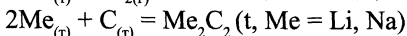
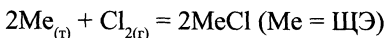
$\text{Me}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{MeOH} + \text{NH}_3\uparrow$ (Me = ЩЭ)

$6\text{Me}_{(\text{т})} + 2\text{P}_{(\text{т})} = 2\text{Me}_3\text{P}(\text{т}, \text{Me} = \text{Li}, \text{Na и K})$

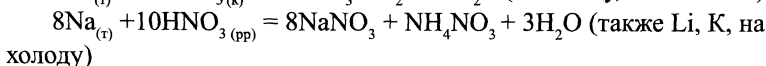
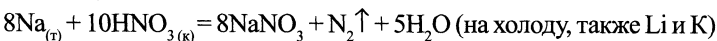
$\text{Me}_3\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{MeOH} + \text{PH}_3\uparrow$

$2\text{Me}_{(\text{т})} + 5\text{P}_{(\text{т})} = \text{Me}_2\text{P}_5(\text{т}, \text{Me} = \text{ЩЭ})$

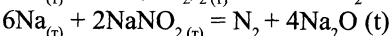
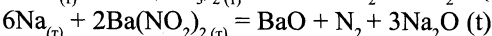
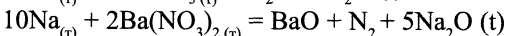
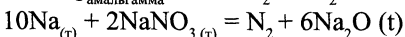
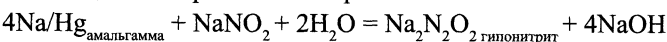
$2\text{Me}_{(\text{т})} + \text{S}_{(\text{т})} = \text{Me}_2\text{S}(\text{т}, \text{Me} = \text{ЩЭ})$



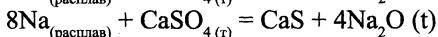
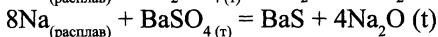
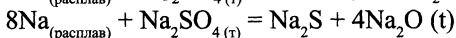
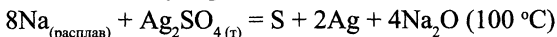
• Реакции с кислотами:



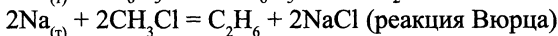
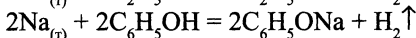
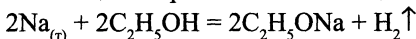
• Реакции с нитритами и нитратами:



• Реакции с сульфатами:

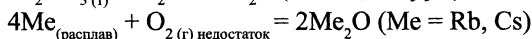
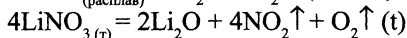
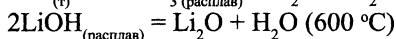
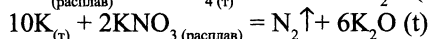
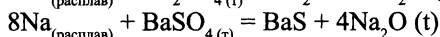
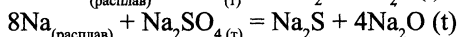
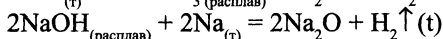
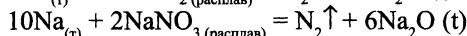
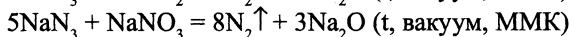
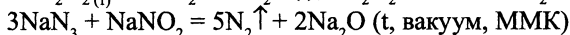
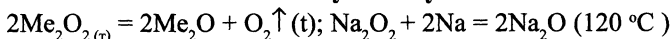


• Реакции с органическими веществами:



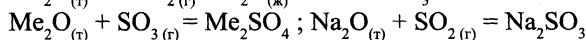
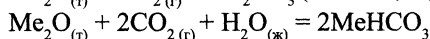
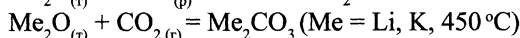
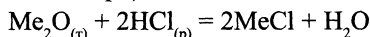
Оксиды металлов Me_2O ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

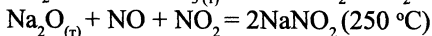
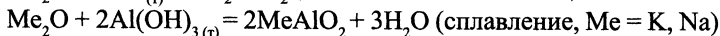
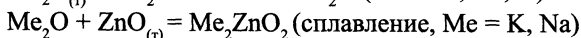
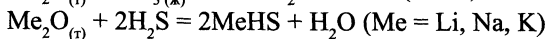
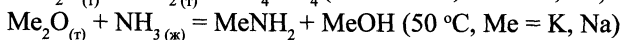
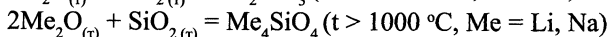
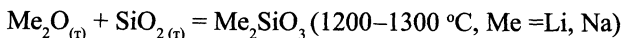
Li_2O и Na_2O — белого, K_2O — желтоватого, Rb_2O — желтого, Cs_2O — оранжевого цветов.

Возможные пути получения**Свойства оксидов щелочных металлов**

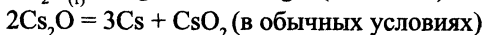
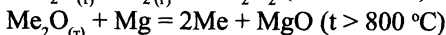
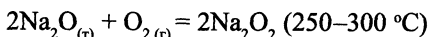
• Основные свойства:

$\text{Me}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 2\text{MeOH}$ (Li_2O реагирует медленно, остальные — быстро)

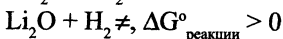
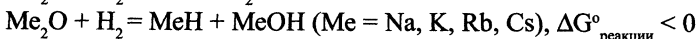
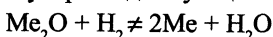




• Окислительно-восстановительные свойства:



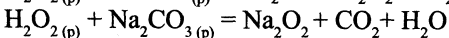
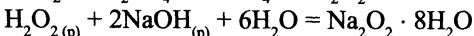
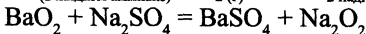
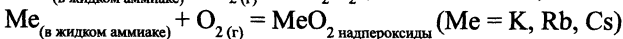
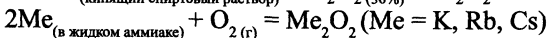
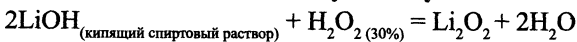
• Эти оксиды не могут быть восстановлены водородом, но могут реагировать с ним с образованием гидридов по схеме внутримолекулярной дисмутации:



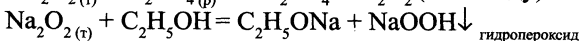
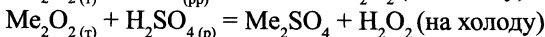
Пероксиды щелочных металлов

Пероксиды щелочных металлов Me_2O_2 являются сильными окислителями.

Возможные пути получения

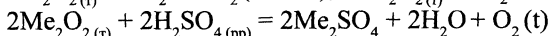
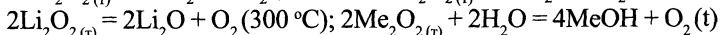
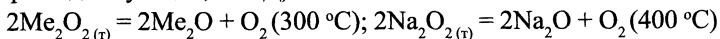


Кислотно-основные свойства



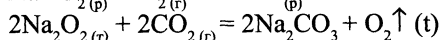
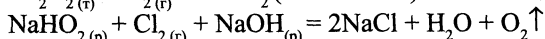
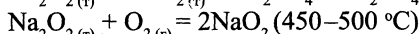
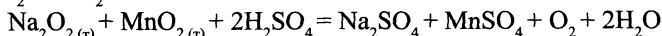
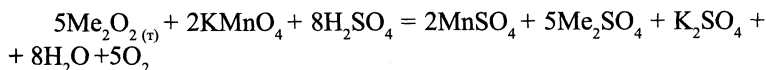
Окислительно-восстановительные свойства пероксидов

• Окислительно-восстановительная двойственность (межмолекулярная дисмутация, ММД):

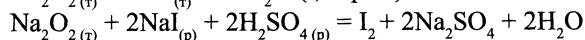
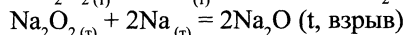
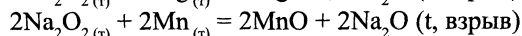
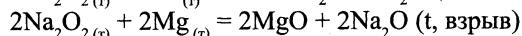
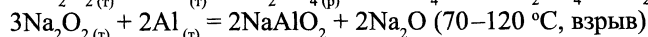
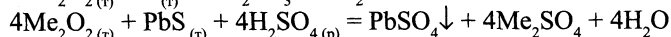
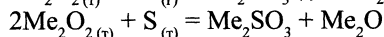
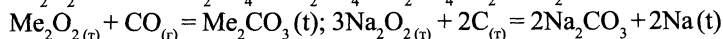
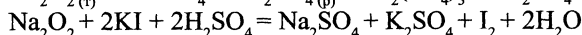
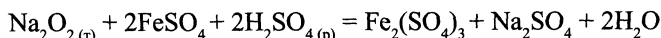


$2\text{Me}_2\text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{Me}_2\text{CO}_3 + \text{O}_{2(\text{r})}$ (регенерация воздуха в противогазах)

• Восстановительные свойства:

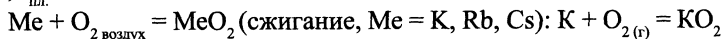


• Окислительные свойства:

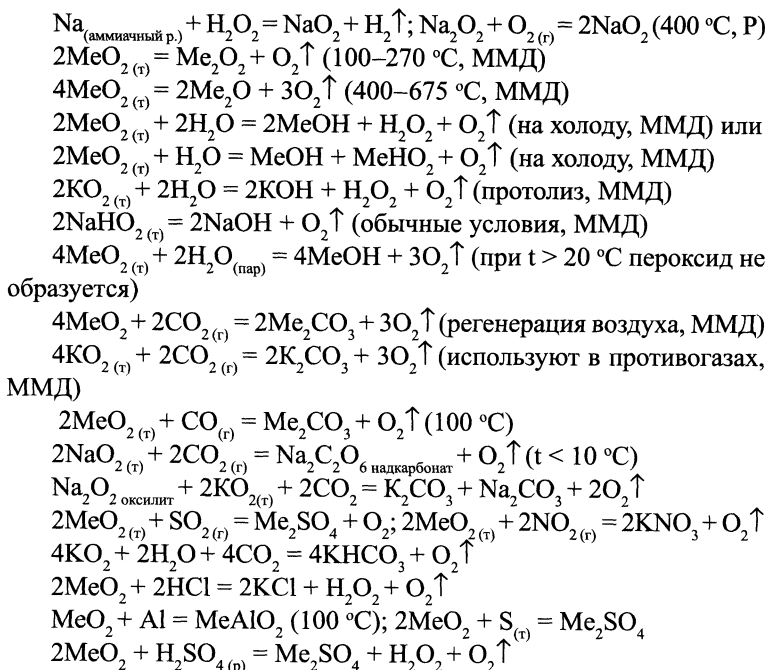
**Надпероксиды или супероксиды MeO_2**

($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

При сжигании на воздухе K , Rb и Cs образуют надпероксиды. Надпероксид-ион $[\text{O}_2]^-$ образуется за счет присоединения кислородом (O_2) одного электрона; сильные окислители; KO_2 — оранжевый, $t_{\text{пл.}} = 535\text{ }^\circ\text{C}$; RbO_2 — коричневый, $t_{\text{пл.}} = 412\text{ }^\circ\text{C}$; CsO_2 — желтый, $t_{\text{пл.}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$



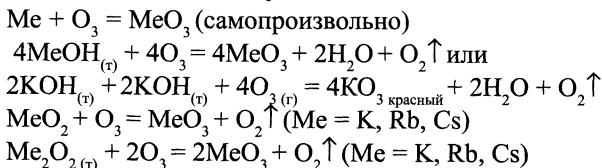
$\text{Na} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{NaO}_2$ (при сжигании в чистом кислороде и повышенном давлении).



Озониды щелочных металлов MeO_3 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Озонид-ион $[\text{O}_3]^-$ или $[\text{O}_2\text{O}]^-$ ($[\text{O}^{2-}\text{O}^{+3}\text{O}^{2-}]^-$), — сильные окислители.

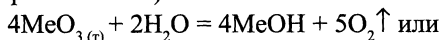
Получение озонидов



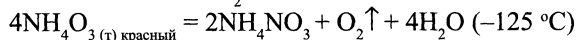
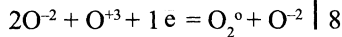
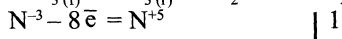
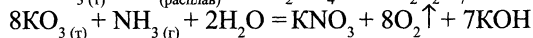
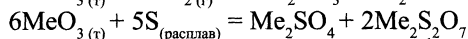
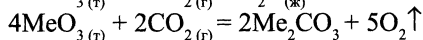
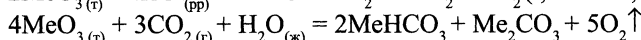
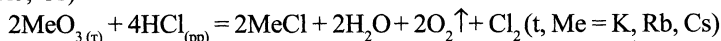
Химические свойства

Ион O_3^{2-} имеет угловое строение, валентный угол составляет $\approx 100^\circ$; $\text{KO}_3_{(\text{к})}$, $\text{RbO}_3_{(\text{к})}$, $\text{CsO}_3_{(\text{к})}$ — парамагнитные вещества красного цвета, разлагаются соответственно при 60, 100, 100 $^\circ\text{C}$.

$2\text{MeO}_{3(\text{т})} = 2\text{MeO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$ (Na при хранении, K и Rb при $t = 20-60^\circ\text{C}$, Cs при $t = 100^\circ\text{C}$)



$12\text{MeO}_{3(\text{т})} + 12\text{HCl}_{(\text{pp})} = 12\text{MeCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 15\text{O}_2 \uparrow$ (на холоду, Me = K, Rb, Cs)

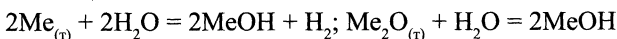


Гидроксиды щелочных металлов MeOH (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)

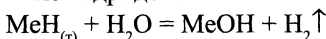
Бесцветные гигроскопичные вещества, за исключением LiOH, на воздухе рассыпаются, образуют щелочи.

Получение гидроксидов

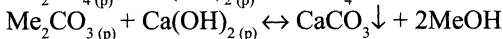
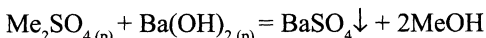
- Из щелочных металлов:



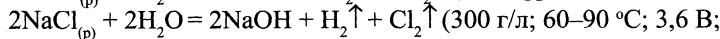
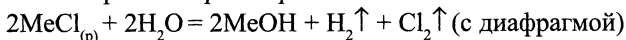
- из гидридов:



- Из солей:



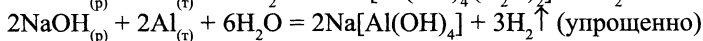
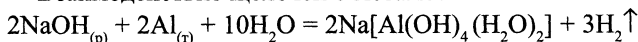
- Электролизом раствора солей:

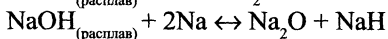
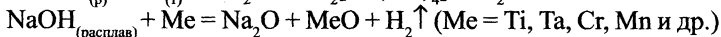
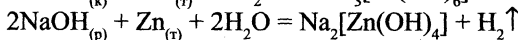
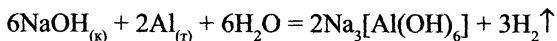


стальной катод и графитовый анод)

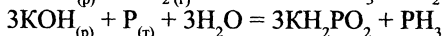
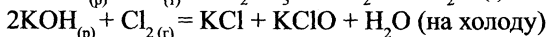
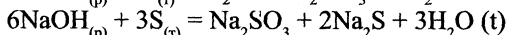
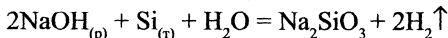
Химические свойства

- Взаимодействие щелочей с металлами:

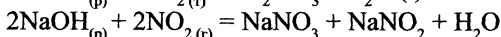
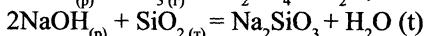
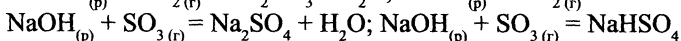
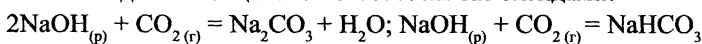




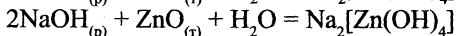
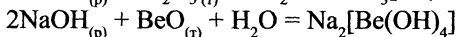
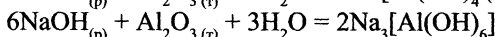
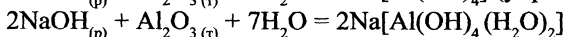
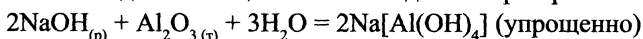
• Взаимодействие щелочей с неметаллами:



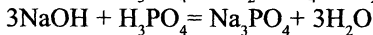
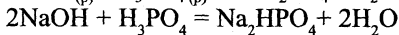
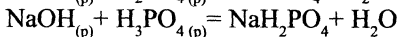
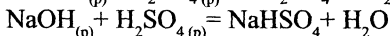
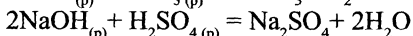
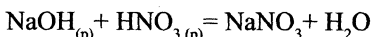
• Взаимодействие щелочей с кислотными оксидами:



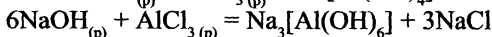
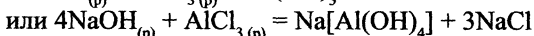
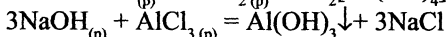
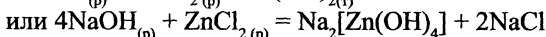
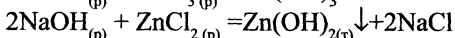
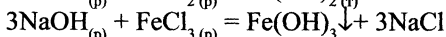
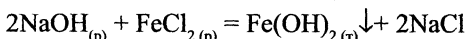
• Взаимодействие щелочей с оксидами амфотерными:

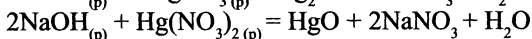
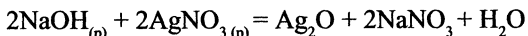


• Взаимодействие щелочей с кислотами:

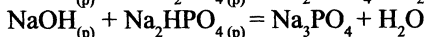
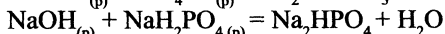
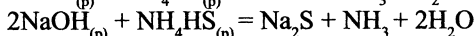
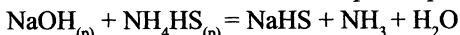


• Взаимодействие щелочей с растворами средних солей, образующих слабыми основаниями:

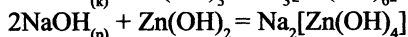
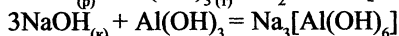
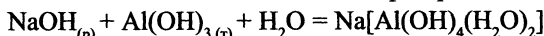




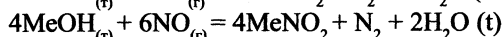
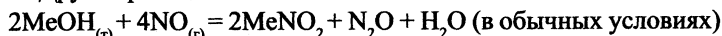
• Взаимодействие щелочей с растворами кислых солей:



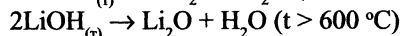
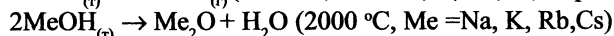
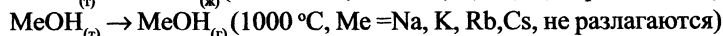
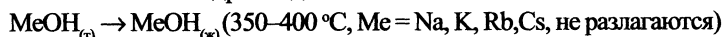
• Взаимодействие щелочей с амфотерными гидроксидами:



• Другие реакции:



• Разложение гидроксидов:

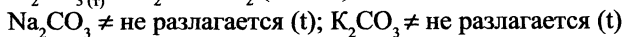
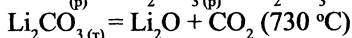
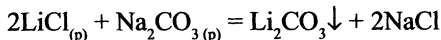


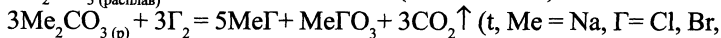
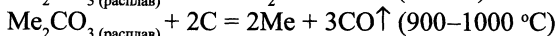
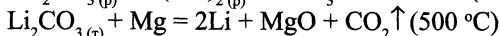
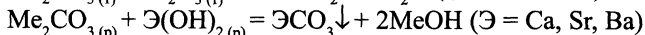
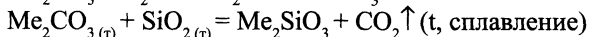
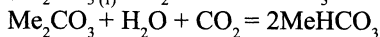
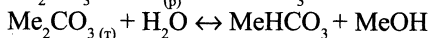
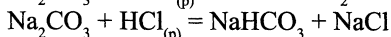
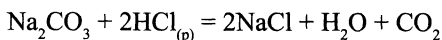
OH ⁻	Индикаторы	Изменение окраски
	Метиловый оранжевый	Желтый
	Лакмус	Синий
	Фенолфталеин	Малиновый

Карбонаты щелочных металлов

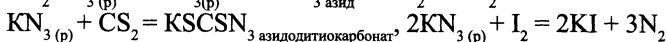
Li_2CO_3 — малорастворим, разлагается до и при плавлении; Na_2CO_3 и K_2CO_3 плавятся без разложения; Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 разлагаются выше температуры плавления; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристаллическая сода (32,5 °C) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (35,3 °C) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (107 °C) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ — кальцинированная сода.

Химические свойства



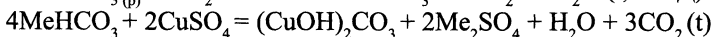
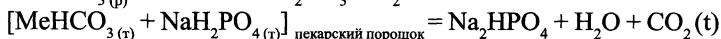
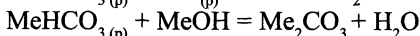
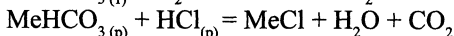
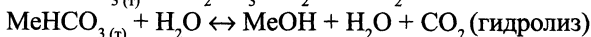
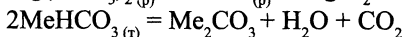
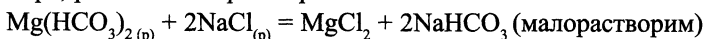


I, ВМД)



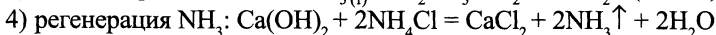
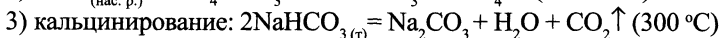
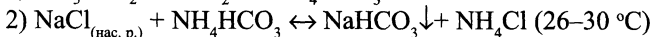
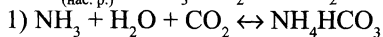
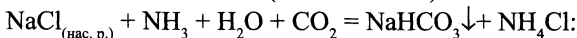
Гидрокарбонаты щелочных металлов

LiHCO_3 — гидрокарбонат лития — существует только в водном растворе, разлагается при нагревании.

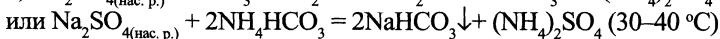
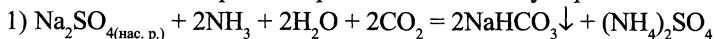


Производство соды

• Аммиачный способ (метод Сольве)

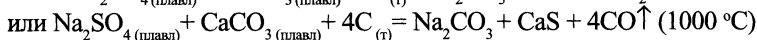
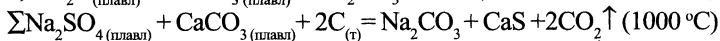
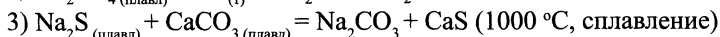
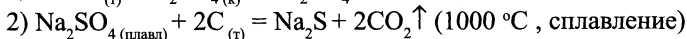
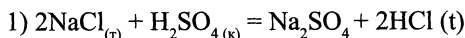


Можно вместо хлорида натрия использовать сульфат:

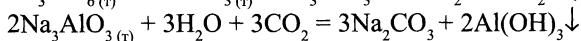
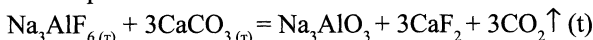


2) кальцинирование: $2\text{NaHCO}_{3(\text{т})} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow (300^\circ\text{C})$

• Способ Леблана

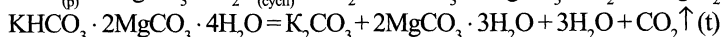
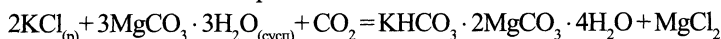


• Из криолита

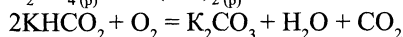
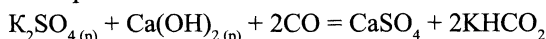


Получение K_2CO_3

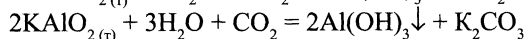
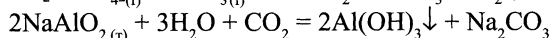
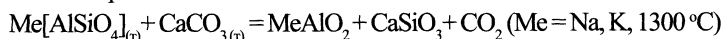
• Способ Энгела и Прехта



• Формиатный способ

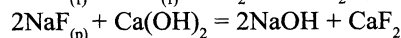
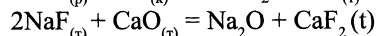
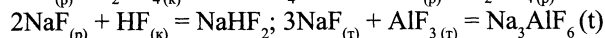
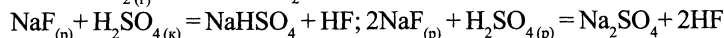
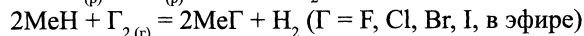
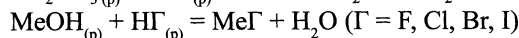
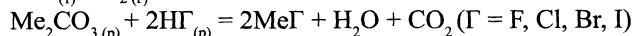
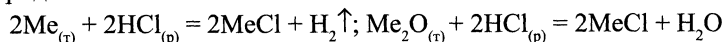


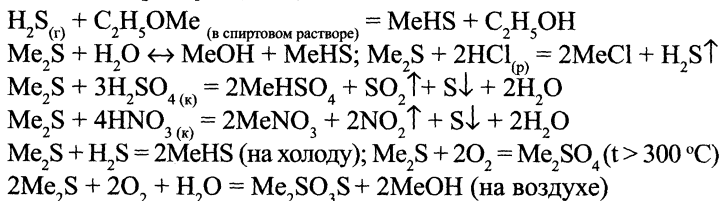
• Из нефелина:



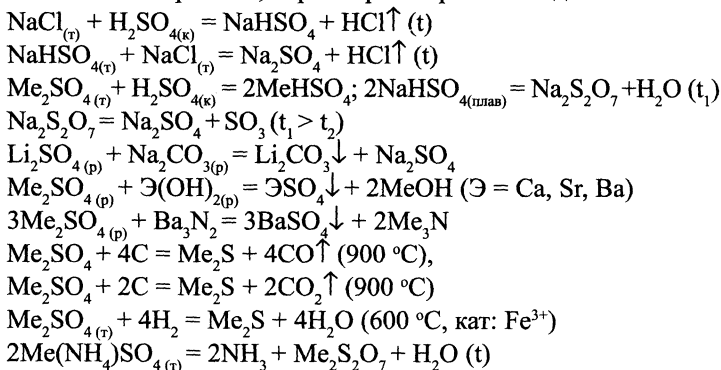
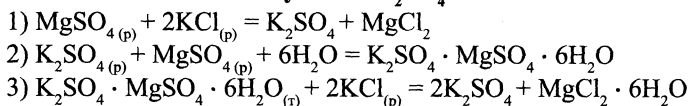
Галогениды щелочных металлов

Ионные тугоплавкие соединения, растворимые в воде, кроме фторида лития.

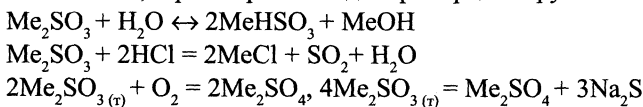


Сульфиды щелочных металлов**Сульфаты щелочных металлов**

Сильные электролиты, хорошо растворимы в воде.

**Получение K_2SO_4** **Сульфиты щелочных металлов**

Растворимы в воде, гидролизуются, в водных растворах — восстановители, при нагревании диспропорционируют.

**Нитриты щелочных металлов**

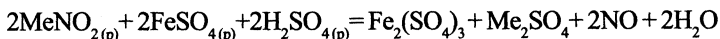
Разлагаются после плавления, гидролизуются, проявляют окислительно-восстановительную двойственность; NaNO_2 и KNO_2 —

токсичны, вызывают головную боль, рвоту, угнетают дыхание и т. д., при отравлении нитратами в крови образуется метгемоглобин, повреждаются мембраны эритроцитов.

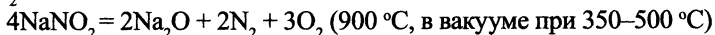
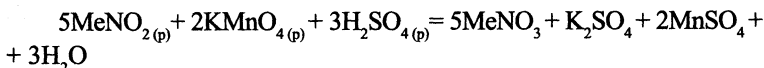
Получение



Окислительные свойства

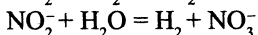
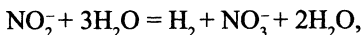
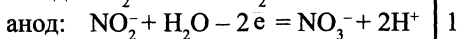
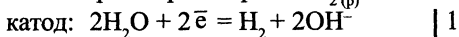


Восстановительные свойства



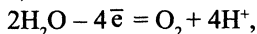
Электролиз водных растворов нитритов и сульфитов

- электролиз раствора $\text{KNO}_{2(p)} = \text{K}^+ + \text{NO}_2^-$ при $\text{pH} = 7$:

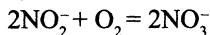


Процесс окисления на аноде при $\text{pH} = 7$ можно представить так:

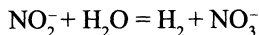
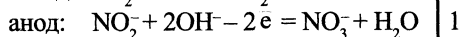
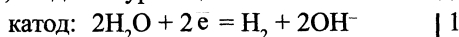
1) вначале идет анодное окисление воды:



2) затем окисление NO_2^- кислородом:

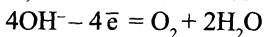


• электролиз раствора $\text{KNO}_{2(p)} = \text{K}^+ + \text{NO}_2^-$ при $\text{pH} > 7$: так как имеет место гидролиз соли по аниону, то среда становится щелочной, тогда полуреакцию окисления на аноде можно записать так:

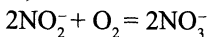


Процесс окисления на аноде при $\text{pH} > 7$ можно представить так:

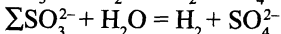
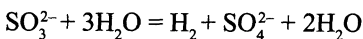
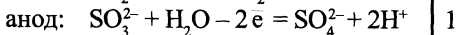
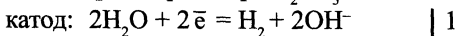
1) вначале идет анодное окисление гидроксид-ионов:



2) затем — окисление NO_2^- кислородом:



• электролиз раствора $\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ при $\text{pH} = 7$:



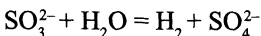
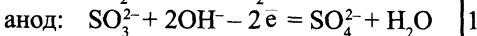
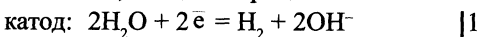
Процесс окисления на аноде при $\text{pH} = 7$ можно представить так:

1) вначале идет анодное окисление воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$,

2) затем окисление SO_3^{2-} кислородом: $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-}$

• электролиз раствора $\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ при $\text{pH} > 7$:

так как гидролиз по аниону имеет место, то среда становится щелочной, анодный процесс можно записать по другому:



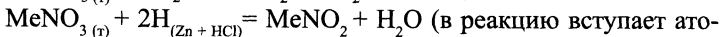
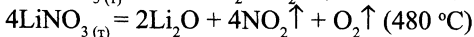
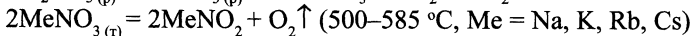
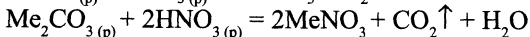
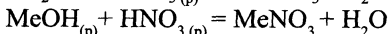
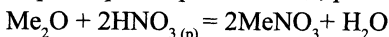
Процесс окисления на аноде при $\text{pH} > 7$ можно представить так:

1) вначале идет анодное окисление: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2) затем — окисление SO_3^{2-} кислородом: $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-}$

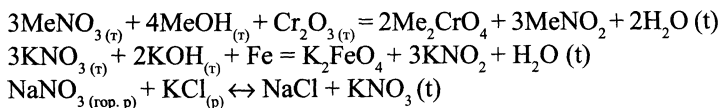
Нитраты щелочных металлов

Хорошо растворимы в воде, разлагаются при нагревании.



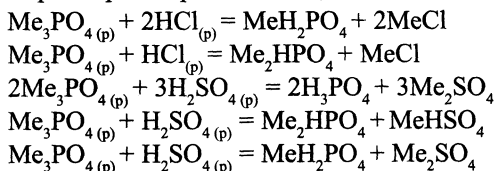
марный водород)





Фосфаты щелочных металлов

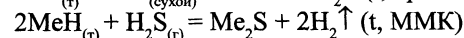
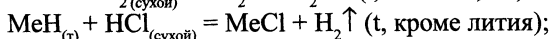
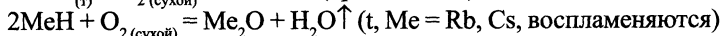
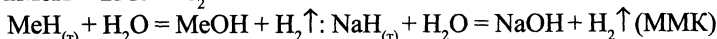
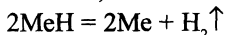
Хорошо растворимы в воде, за исключением фосфата лития.



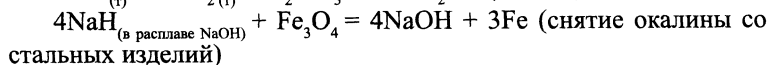
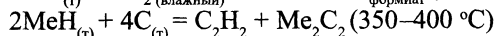
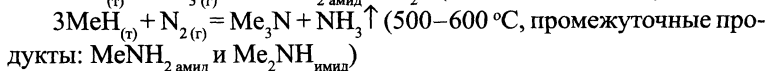
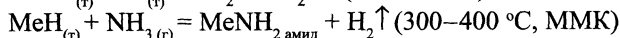
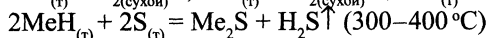
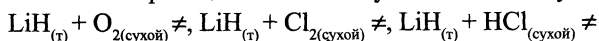
Основные (ионные солеобразные) гидриды Me (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)

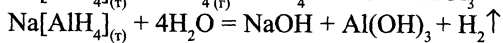
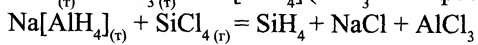
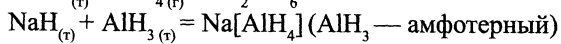
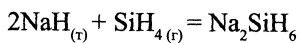
Белые кристаллические вещества, сильные восстановители, гидролизуются; в ряду $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH} \rightarrow \text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH} \rightarrow$ восстановительная активность возрастает.

• При нагревании разлагаются ($\text{LiH} = 850^\circ\text{C}$, $\text{NaH} = 420^\circ\text{C}$, $\text{KH} = 400^\circ\text{C}$, $\text{RbH} = 360^\circ\text{C}$, $\text{CsH} = 390^\circ\text{C}$)



— с LiH нет реакции в обычных условиях и в отсутствии влаги:





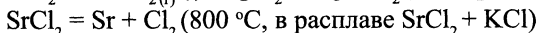
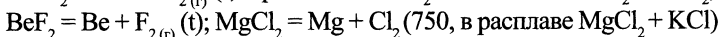
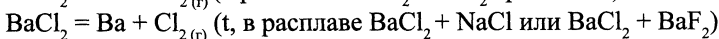
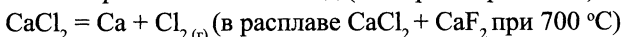
10. ХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ, МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ca, Sr и Ba)

Be — амфотерный металл, остальные — серебристо-белые типичные металлы; Ca, Sr и Ba в воде растворяются и реагируют с ней при обычных условиях с образованием щелочей, Mg — только при нагревании, Be — не реагирует ни при каких условиях; электронная формула ns^2 , электронно-графическая формула:

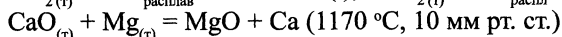
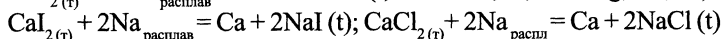
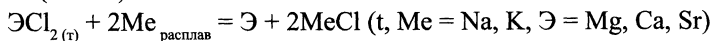
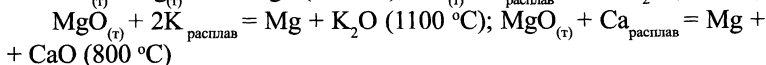
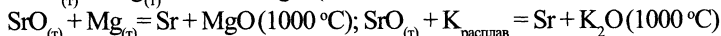
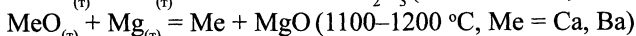
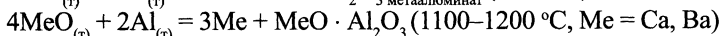
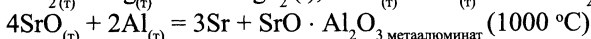
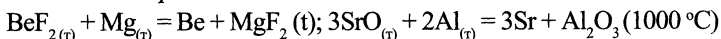


Способы получения

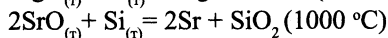
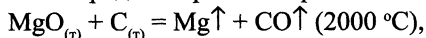
- Электрохимический метод (электролиз расплава):

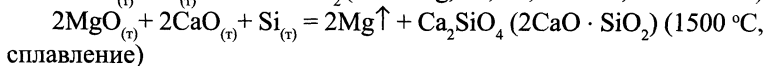
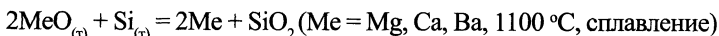


- Металлотермический метод:

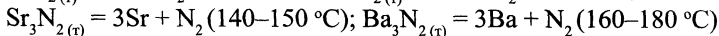
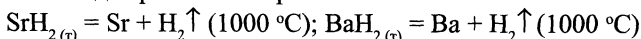


- Углеродо- и кремнийтермия:

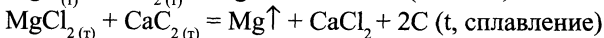
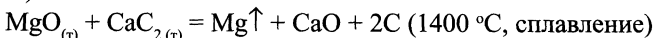
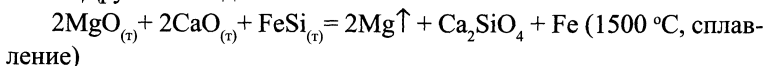




- Метод термического разложения:

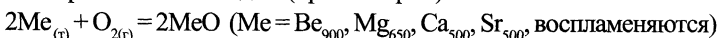


- Другие методы:

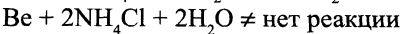
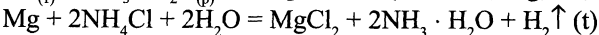
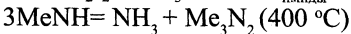
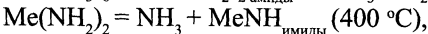
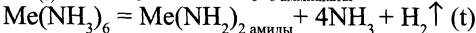
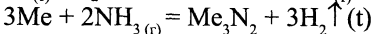
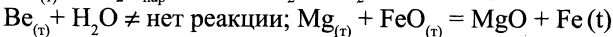
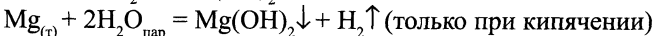
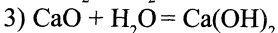
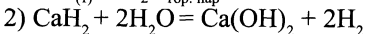
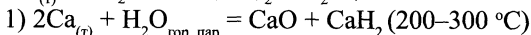
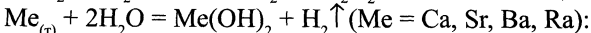
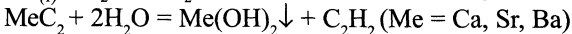
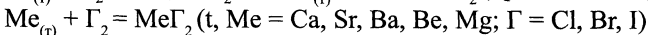
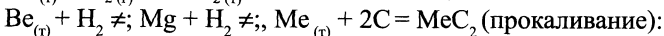
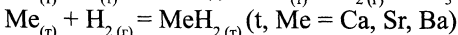
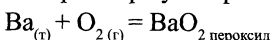


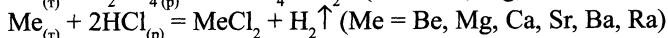
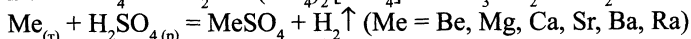
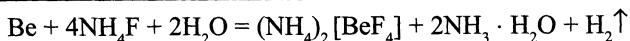
Химические свойства

- Образование оксидов (кроме бария):

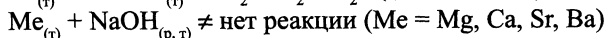
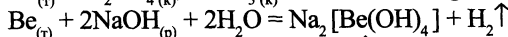
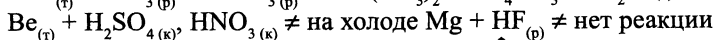
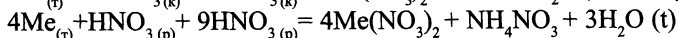
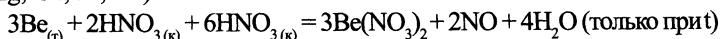
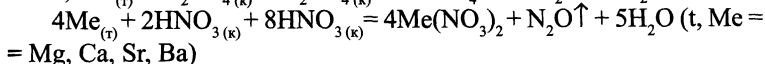
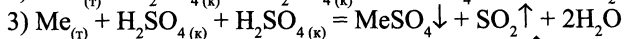
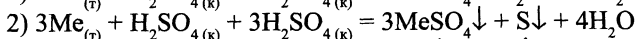
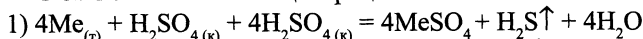


- Барий образует пероксид (при 500 °С воспламеняется на воздухе):





• В зависимости от концентрации:

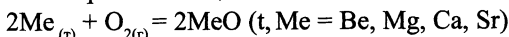


Оксиды металлов IIA группы

MgO , CaO , SrO , BaO — основные оксиды, BeO — амфотерный оксид; MgO — жженая магнезия.

Получение оксидов

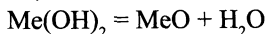
• Из простых веществ:



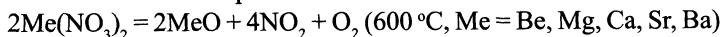
• Разложением карбонатов ($\text{t, Mg} = 350\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ca} = 900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Sr} = 1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ba} = 1000\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$):



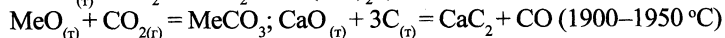
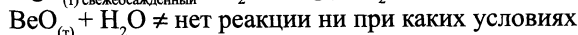
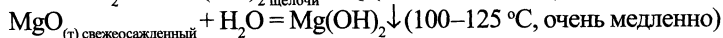
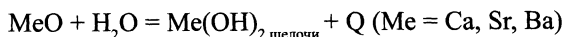
• Разложением гидроксидов ($\text{t, Be} = 200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Mg} = 350\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ca} = 520\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Sr} = 500\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ba} = 800\text{ }^\circ\text{C}$):

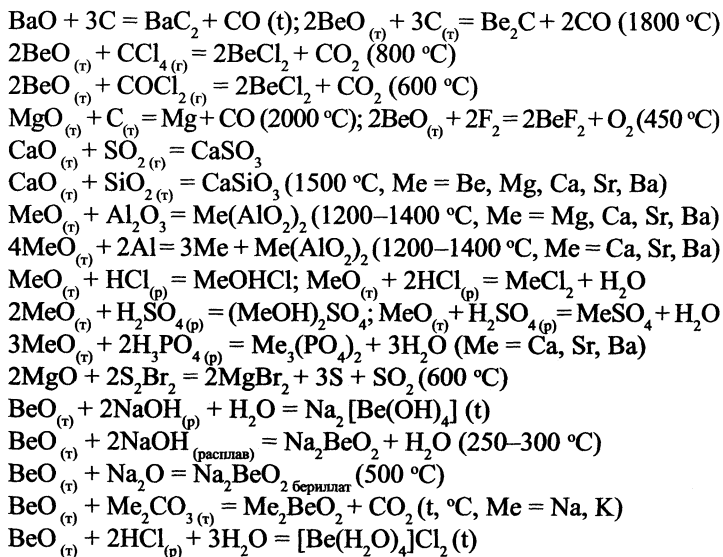


• Разложением нитратов:



Химические свойства

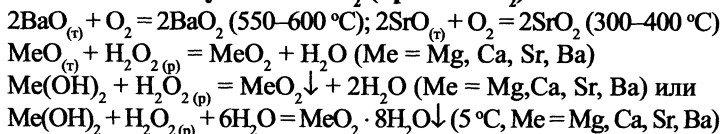




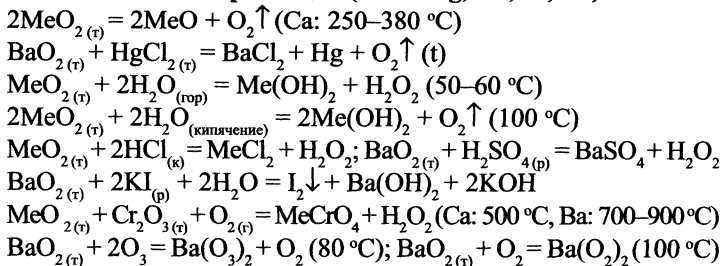
Пероксиды элементов IIА группы

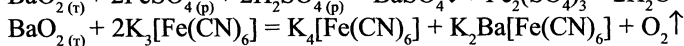
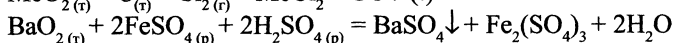
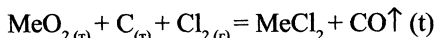
Получены пероксиды всех металлов IIА группы, кроме Be, и супероксиды, за исключением Be и Mg; проявляют окислительные и восстановительные свойства, в воде труднорастворимы.

Получение MeO_2 (кроме BeO_2)



Свойства пероксидов (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)

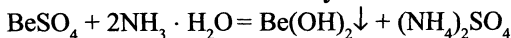




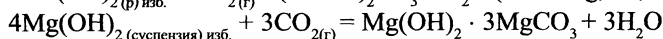
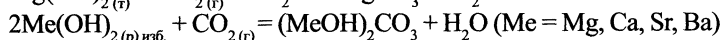
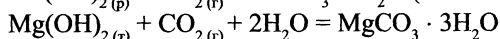
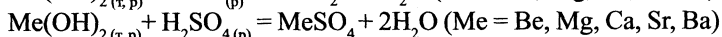
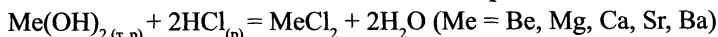
Гидроксиды элементов IIА группы

Основные гидроксиды Mg, Ca, Sr, Ba — ионные соединения с малой растворимостью, $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотерный гидроксид, ковалентное соединение, нерастворимое в воде; $\text{Me}(\text{OH})_{2(\text{р})}$ (Me = Ca, Sr, Ba) — щелочи, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — малорастворимое основание средней силы, $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{насыщенный р.})}$ — известковая вода, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гашеная известь, $\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{насыщенный р.})}$ — баритовая вода.

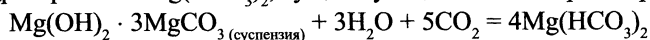
Получение



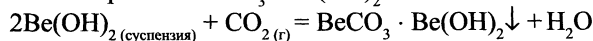
Кислотно-основные свойства гидроксидов



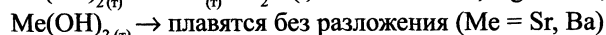
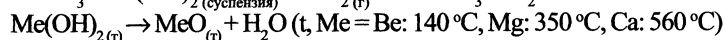
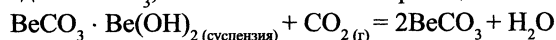
При насыщении водной суспензии MgCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3$ углекислым газом происходит растворение осадка с образованием гидрокарбоната $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, существующего только в растворе:

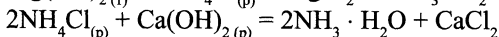
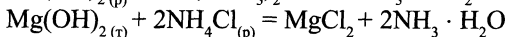
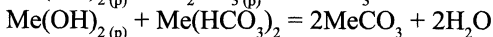
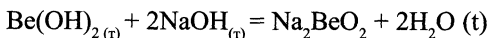


При насыщении $\text{Be}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадает основной карбонат $\text{BeCO}_3 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$:

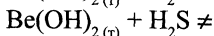
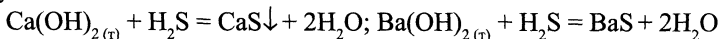


При пропускании большого избытка углекислого газа в осадок выпадает BeCO_3 , так как имеет место реакция:

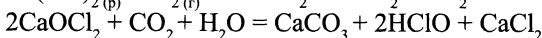
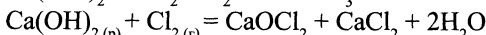
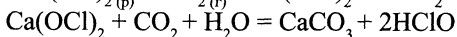
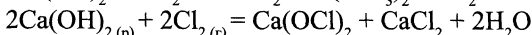
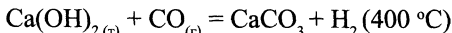




$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{S} \neq \text{MgS} + 2\text{H}_2\text{O}$, так как MgS полностью гидролизуется



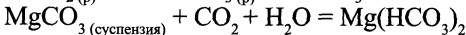
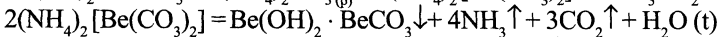
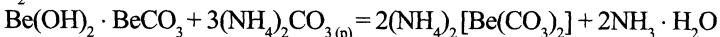
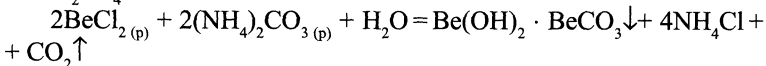
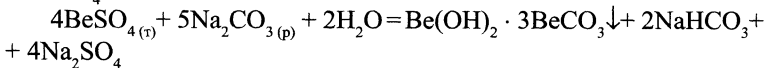
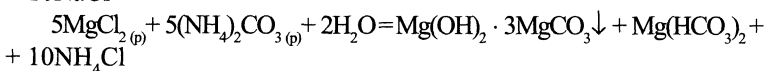
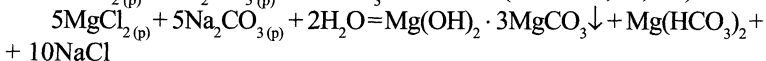
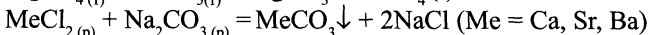
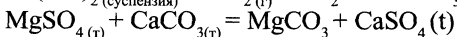
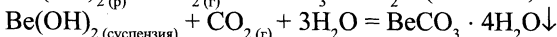
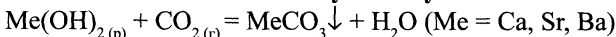
• Участие в окислительно-восстановительных реакциях:

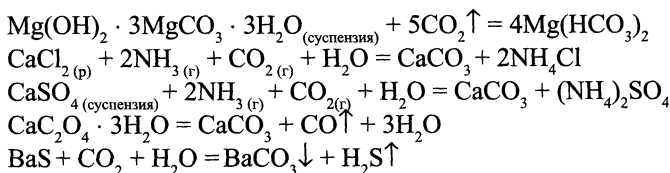


Карбонаты и гидрокарбонаты

CaCO_3 — известняк, кальцит, мрамор, мел; MgCO_3 — магнезит, белая магнезия.

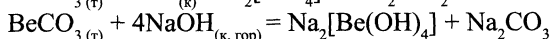
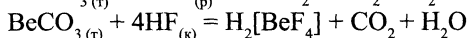
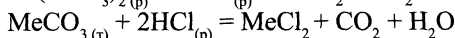
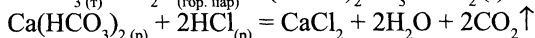
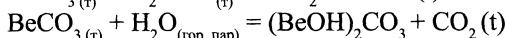
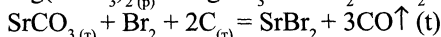
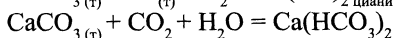
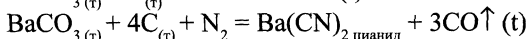
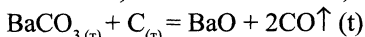
Возможные пути получения



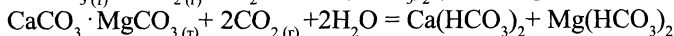
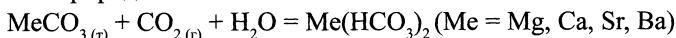


Свойства карбонатов

$\text{MeCO}_{3(\text{r})} = \text{MeO} + \text{CO}_2 \uparrow$ (t, Be > 180 °C, Mg = 350–540 °C, Ca = 900–1200 °C, Sr = 1100–1200 °C, Ba = 1000–1360 °C)



• В природе:

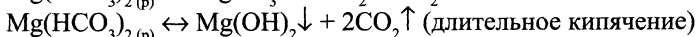


$\text{Me}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow$ существуют только в растворе (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)

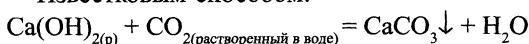
Смягчение временной жесткости

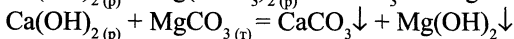
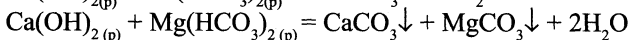
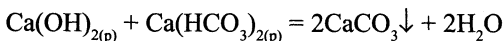
Жесткость воды — сумма миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды; воду с жесткостью менее 4 мг-экв/л называют *мягкой*, от 4 до 8 — *средней*, от 8 до 12 — *жесткой*; 1 миллиэквивалент жесткости: 20 мг/л Ca^{2+} или 12 мг/л Mg^{2+} . Временная (карбонатная) жесткость определяется содержанием гидрокарбонатов кальция и магния. Ее можно устранить:

• Кипячением:

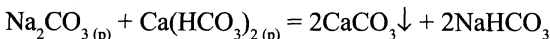


• Известковым способом:





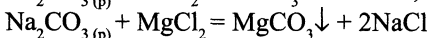
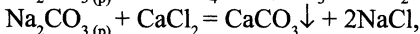
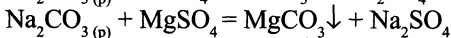
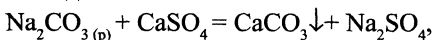
• Содовым способом:



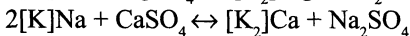
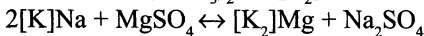
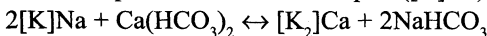
Устранение постоянной жесткости воды

Постоянная жесткость определяется присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния.

• Содовым способом:



• Ионно-обменным методом (воду пропускают через слой катионита, содержащий катионы натрия ($[\text{K}]\text{Na}$):



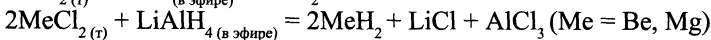
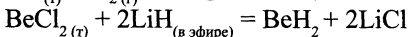
Гидриды металлов IIА группы

Гидриды — бесцветные кристаллические вещества; ионные соединения (BeH_2 и MgH_2 — ковалентные соединения); гидролизуются, проявляют восстановительные свойства; в ряду $\text{CaH}_2 < \text{BaH}_2 < \text{SrH}_2 < \text{RaH}_2$ активность усиливается.

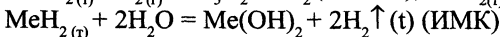
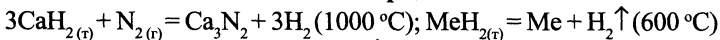
Получение гидридов

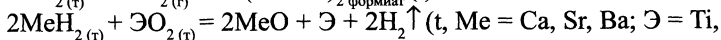
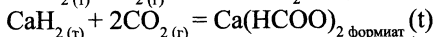
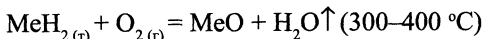
$\text{Me}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{MeH}_{2(\text{т})}$ (начало реакции: $\text{Ca} = 250^\circ\text{C}$, $\text{Sr} = 200^\circ\text{C}$, $\text{Ba} = 150^\circ\text{C}$)

$\text{Me}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \neq$ нет реакции ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Mg}$)

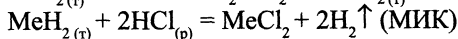
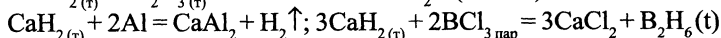
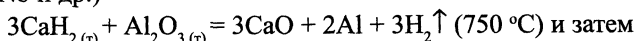


Свойства гидридов





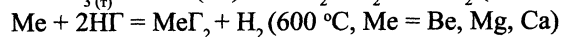
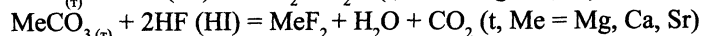
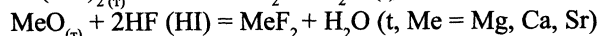
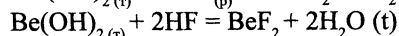
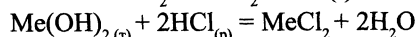
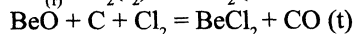
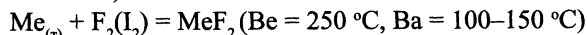
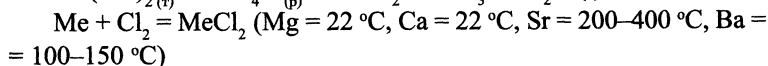
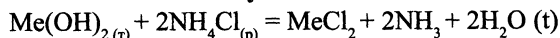
W, Nb и др.)



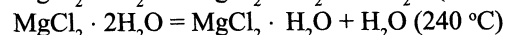
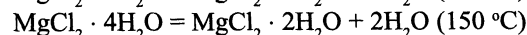
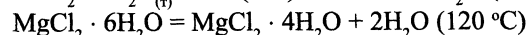
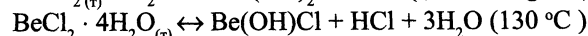
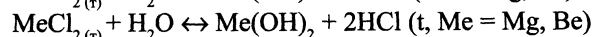
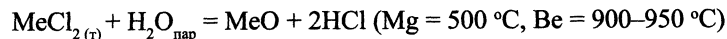
Галогениды металлов IIА группы

Фториды Mg, Ca, Sr, Ba нерастворимы, остальные галогениды растворяются в воде.

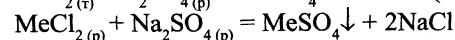
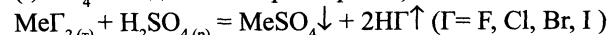
Получение галогенидов

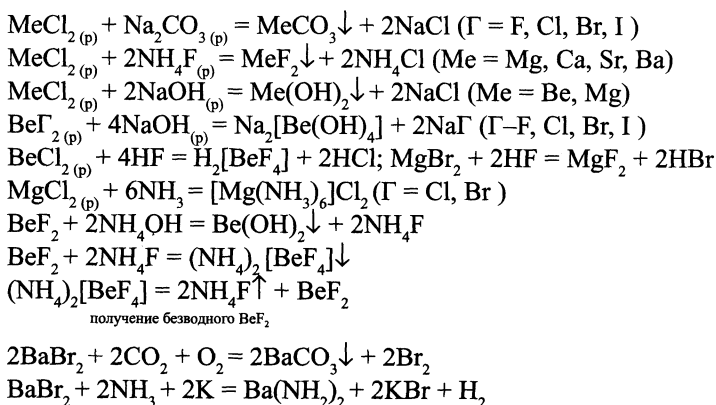


Свойства галогенидов



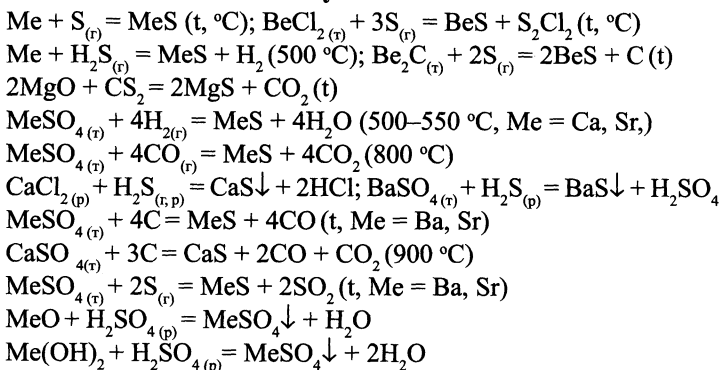
(т, NH_4Cl подавляет пирогидролиз)



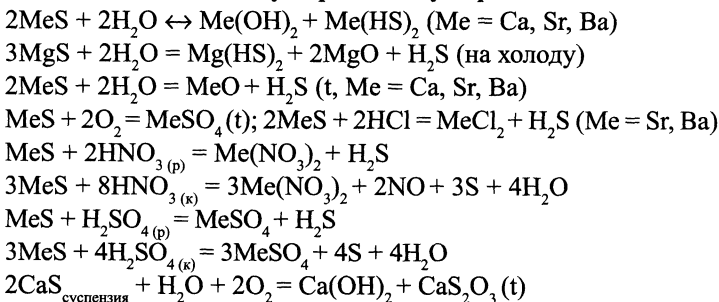


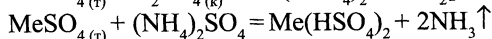
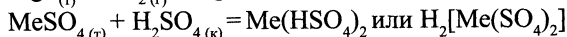
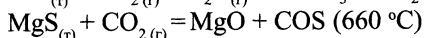
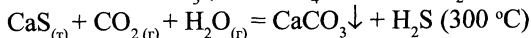
Сульфиды и сульфаты металлов IIА группы

Получение



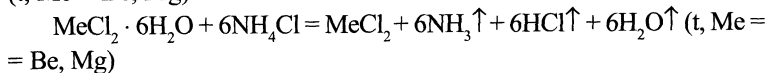
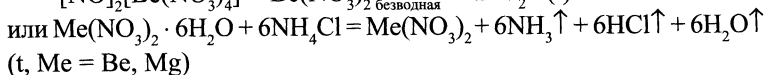
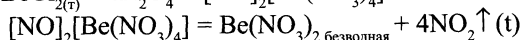
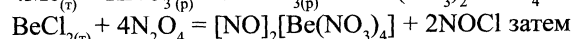
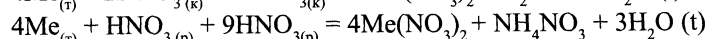
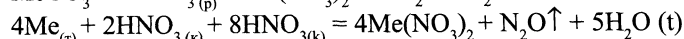
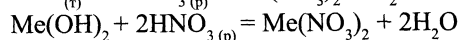
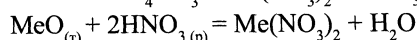
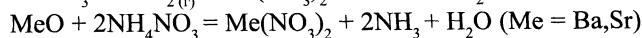
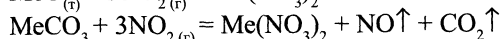
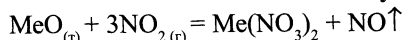
Свойства сульфидов и сульфатов



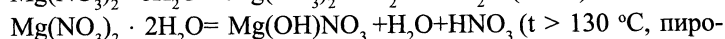
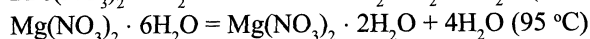
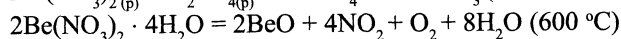
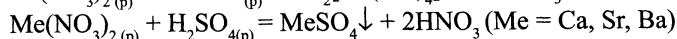
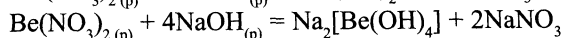
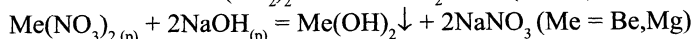
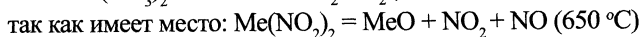
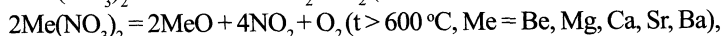
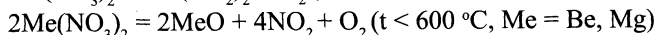
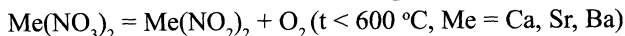


Нитраты металлов IIА группы

Способы получения



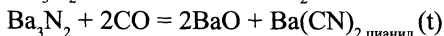
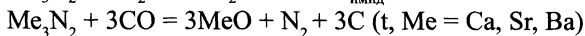
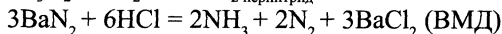
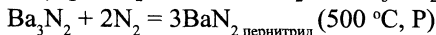
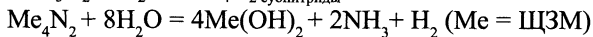
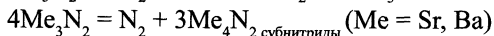
Свойства нитратов



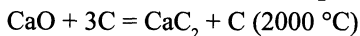
гидролиз)



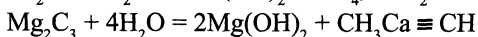
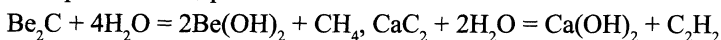
Нитриды металлов IIA группы



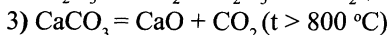
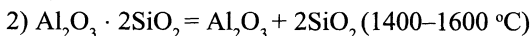
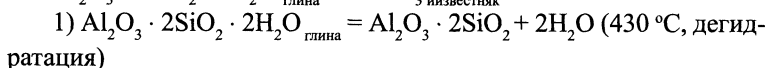
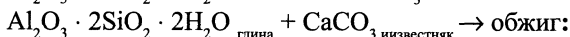
Карбиды



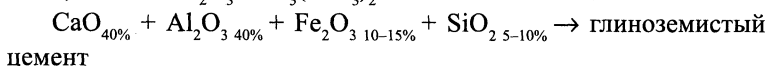
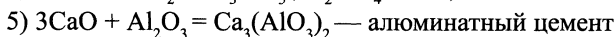
Необратимый гидролиз:



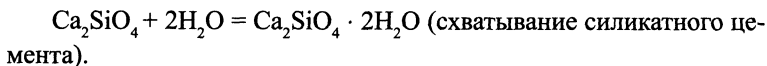
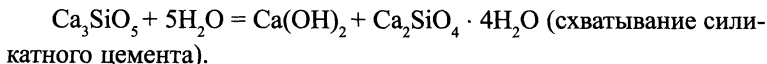
Получение цемента



• цементный клинкер:



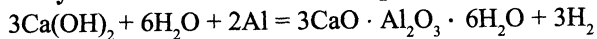
Применение цемента



$\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (схватывание алюминатного цемента).

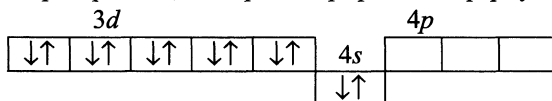
$2\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3$ (схватывание глиноземного цемента).

Получение газосиликатных строительных материалов



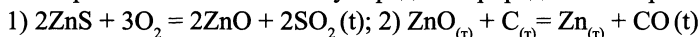
11. ХИМИЯ ЦИНКА, КАДМИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цинк — голубовато-серый активный металл с амфотерными свойствами, кадмий — мягкий серебристо-белый металл; токсичные металлы; катионы цинка окрашивают пламя в зелено-голубой цвет, а катионы кадмия — в красноватый; *d*-элементы, электронная формула цинка: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2$; электронно-графическая формула:

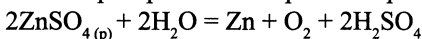


Способы получения цинка

- В промышленности — из сульфидных природных минералов:



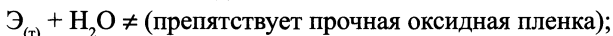
- В лаборатории — электролизом растворов солей:



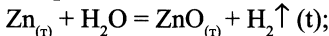
Химические свойства

- Восстановительные свойства:

— отношение к воде:



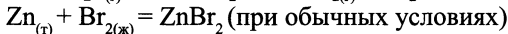
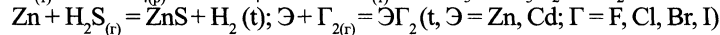
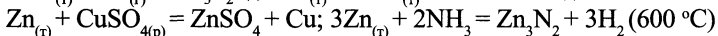
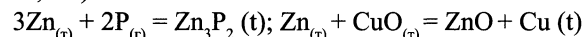
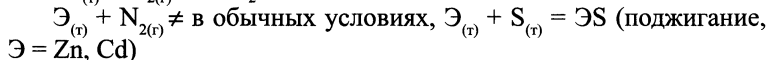
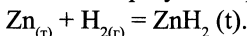
— при снятии оксидной пленки в нагретом водяном пару:



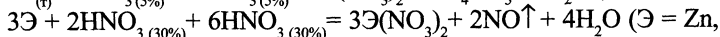
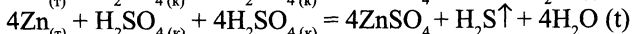
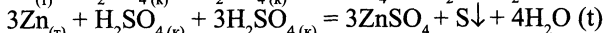
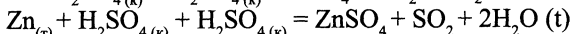
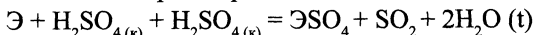
— отношение к кислороду:



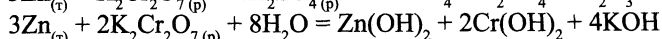
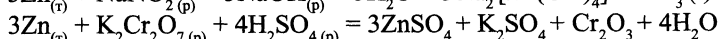
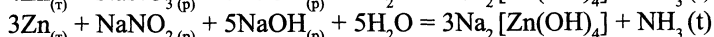
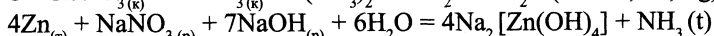
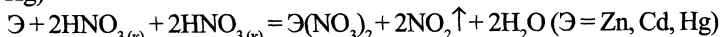
— цинк образует гидрид:



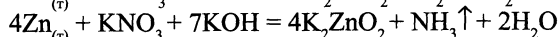
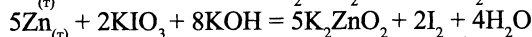
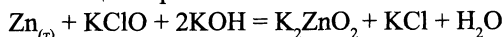
• Реакции в растворах:



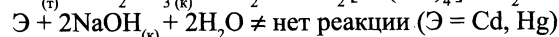
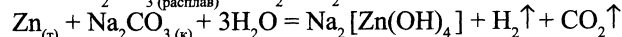
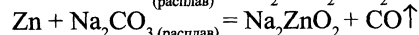
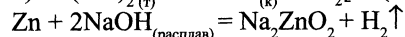
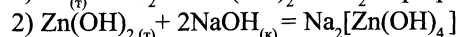
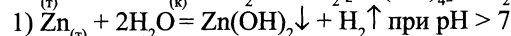
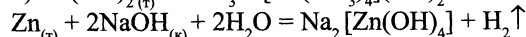
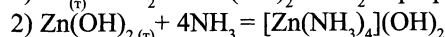
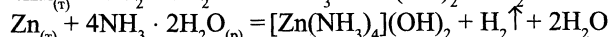
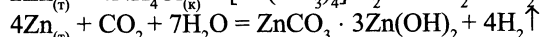
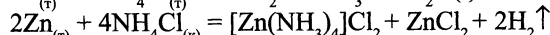
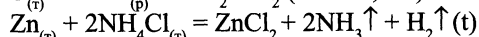
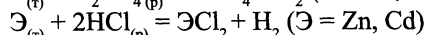
Cd, Hg)



• Реакции в расплавах:

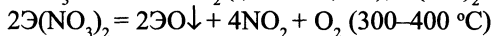
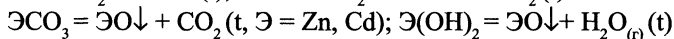
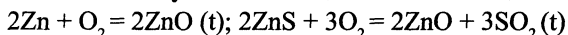


• Амфотерные свойства:

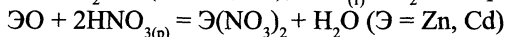
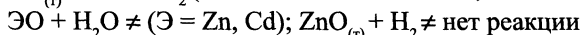
**Оксиды цинка и кадмия**

ZnO — рыхлый белый порошок, амфотерный оксид; CdO — основной оксид, бурый порошок. Их оксиды имеют ионные кристаллические решетки.

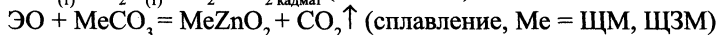
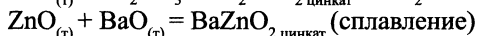
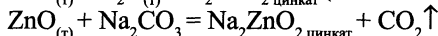
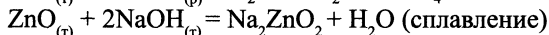
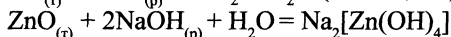
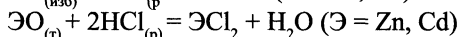
Получение оксидов цинка и кадмия



Свойства оксидов цинка и кадмия



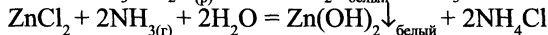
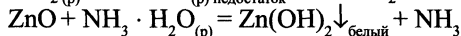
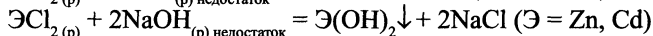
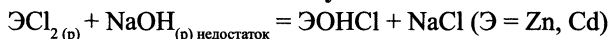
• Амфотерные свойства ZnO :



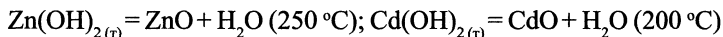
Гидроксиды цинка и кадмия

Zn(OH)_2 — амфотерный, Cd(OH)_2 — слабоамфотерный, $\text{Zn(OH)}_2 < \text{Cd(OH)}_2$ — растворимость увеличивается.

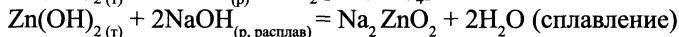
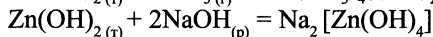
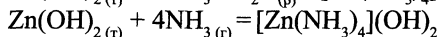
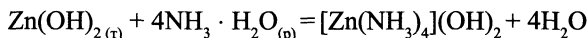
Получение

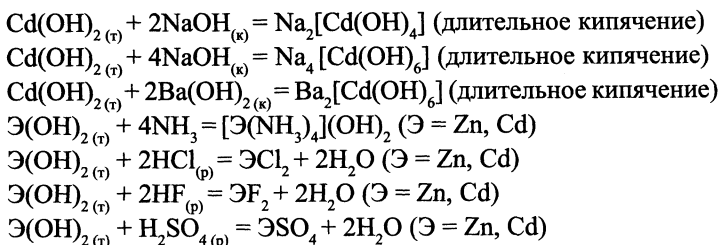


Химические свойства



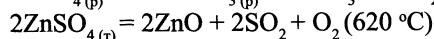
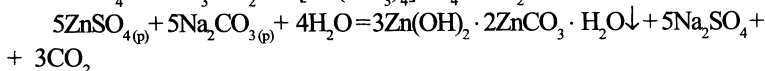
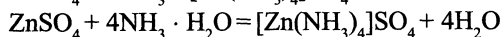
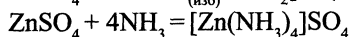
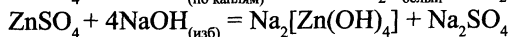
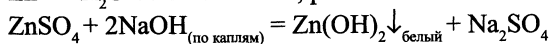
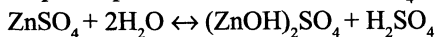
• Кислотно-основные свойства:





Сульфаты

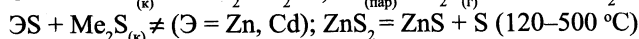
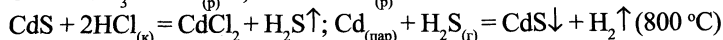
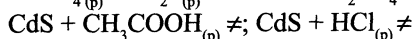
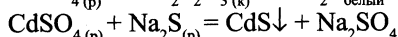
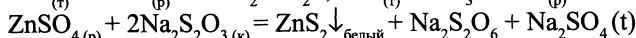
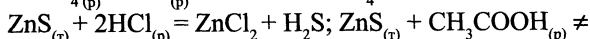
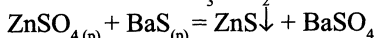
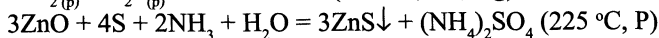
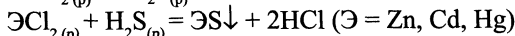
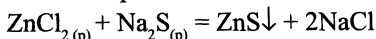
Из раствора выделяется в виде $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (цинковый купорос).

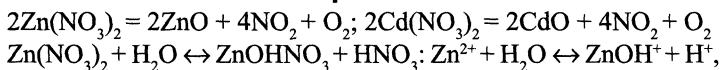


Сульфиды

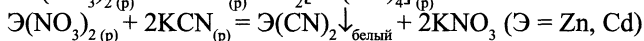
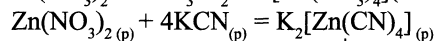
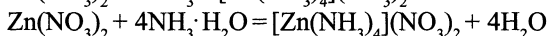
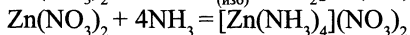
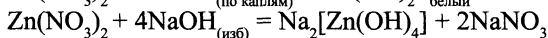
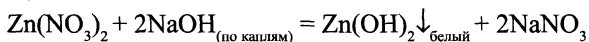
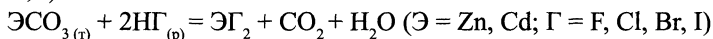
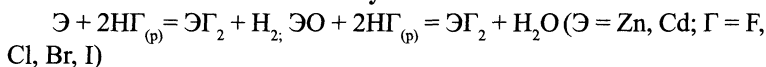
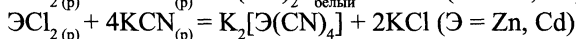
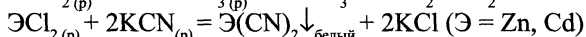
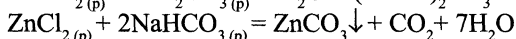
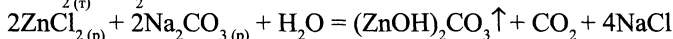
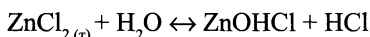
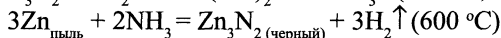
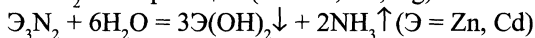
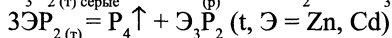
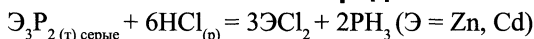
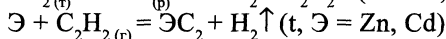
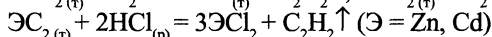
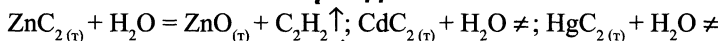
ZnS — белый сульфид, CdS — лимонно-желтый сульфид.

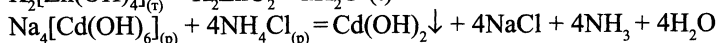
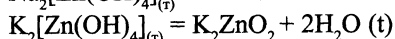
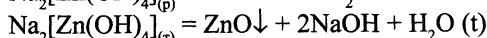
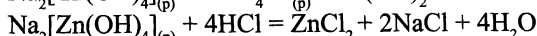
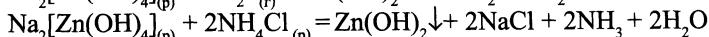
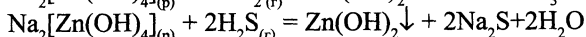
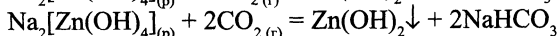
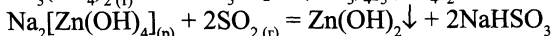
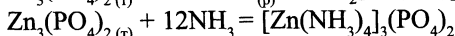
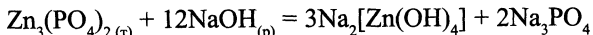
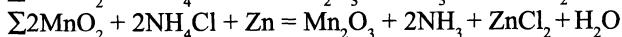
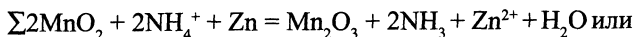
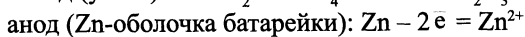
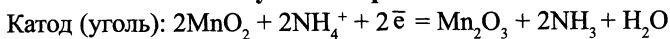
$\text{ZnS} > \text{CdS}$ — растворимость уменьшается; ZnS люминесцирует — испускает холодное свечение под действием лучистой энергии или электронов.



Нитраты

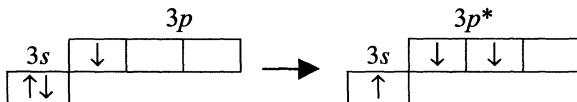
pH < 7

**Галогениды****Получение****Химические свойства****Нитриды****Фосфиды****Карбиды**

Комплексные соединения**Сухие батарейки**

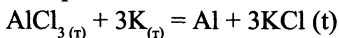
12. ХИМИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Al — легкий серебристо-белый пластичный металл, обладает высокой электро- и теплопроводностью, покрыт оксидной пленкой, $t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$; природные минералы: Al_2O_3 — корунд (с примесью Cr_2O_3 — рубин), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — боксит (с примесью Ti_2O_3 и Fe — сапфир), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — каолинит, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — полевошпат, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ — криолит; проявляет амфотерные свойства; электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^1$; электронно-графическая формула:



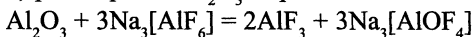
Получение алюминия

- В расплаве:

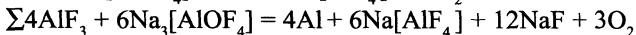
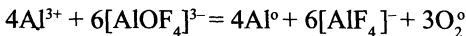
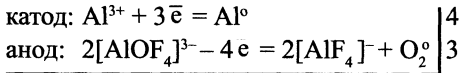
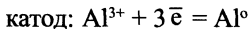


- Электролизом эвтектического расплава: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при 950°C , 150 кА, 4–5 В, на угольно-графитовых электродах:

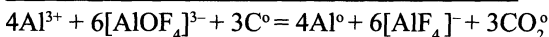
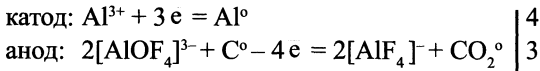
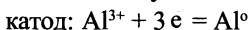
- 1) растворение Al_2O_3 в криолите:



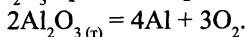
- 2) электролиз полученного расплава:



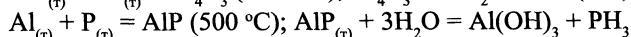
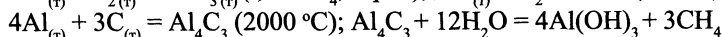
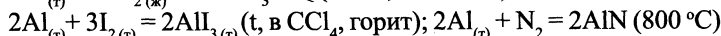
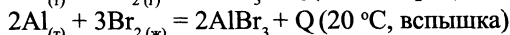
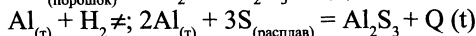
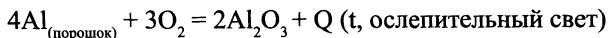
Так как анод угольный, то реальный процесс отвечает реакциям:



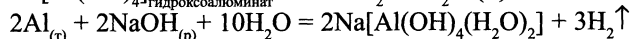
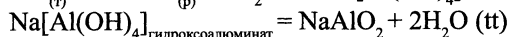
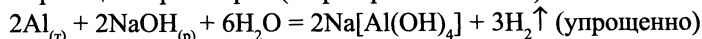
В школьной программе упрощенно записывают электролиз расплава так: электролиз Al_2O_3 в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при 950°C :



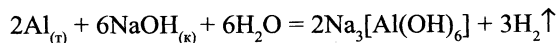
Химические свойства алюминия



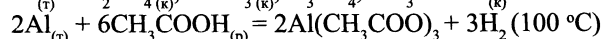
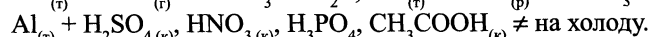
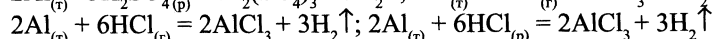
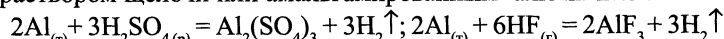
• реакции в растворах (амфотерные свойства):



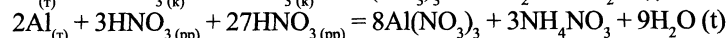
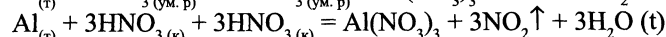
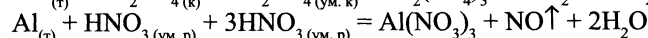
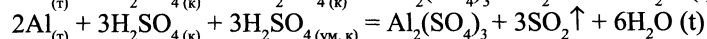
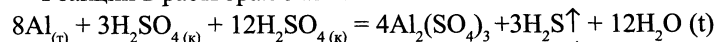
диакватетрагидроксоалюминат



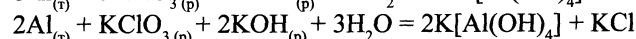
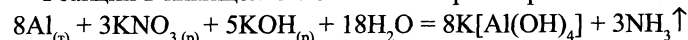
$2\text{Al}_{(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \text{ (t), при удалении оксидной пленки раствором щелочи или амальгамированным алюминием.}$



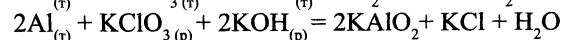
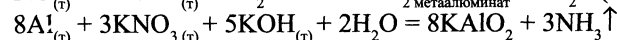
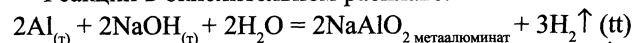
• Реакции в растворах сильных окислителей:



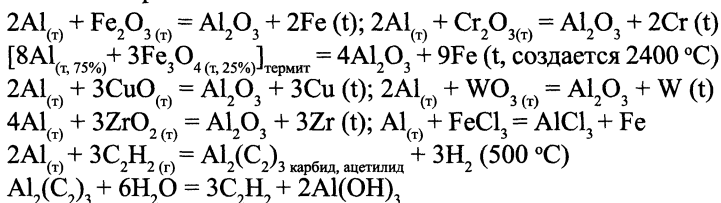
• Реакции в кипящем окислительном растворе:



• Реакции в окислительном расплаве:



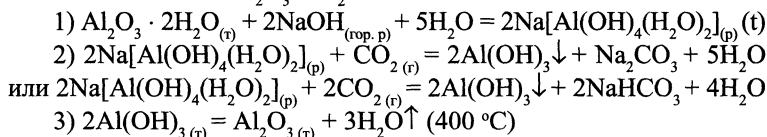
• Алюмотермия:



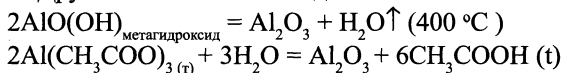
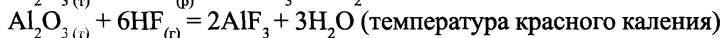
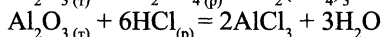
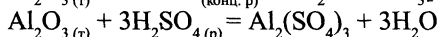
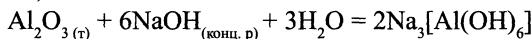
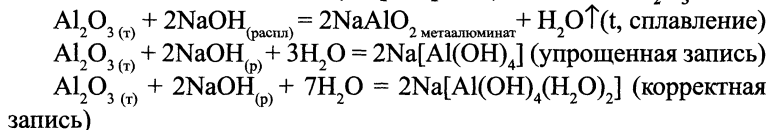
Химические свойства соединений алюминия

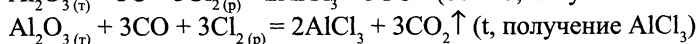
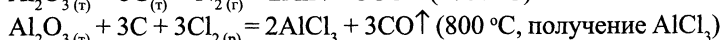
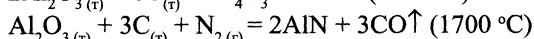
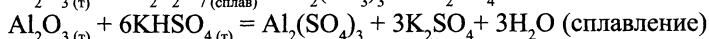
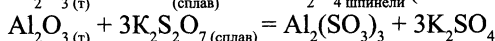
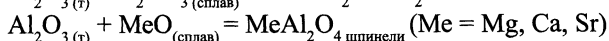
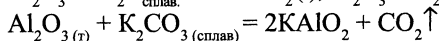
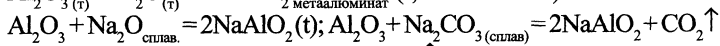
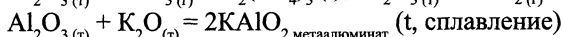
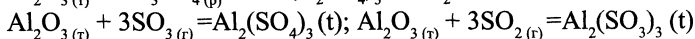
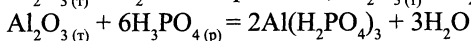
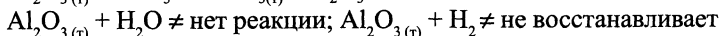
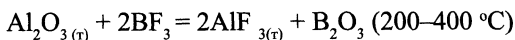
Оксид алюминия Al_2O_3 (глинозем)

Глинозем Al_2O_3 — составная часть глин, встречается в природе в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — минералов корунда (бесцветный), рубина (красный), сапфира (синий); $t_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$; известны две модификации — α и β , а также гидратированные формы оксида алюминия: гидраргиллит (гиббсит) $\text{Al}(\text{OH})_3$, байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$ (неустойчивая форма), диаспор — $\alpha\text{-AlOOH}$, белит — $\beta\text{-AlOOH}$; Al_2O_3 — амфотерный оксид.

Получение Al_2O_3 • Из бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

• Другие возможные методы:

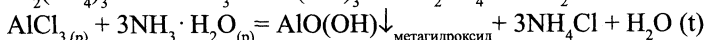
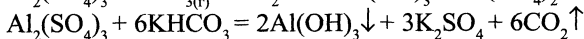
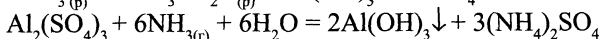
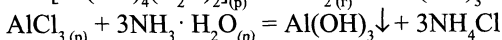
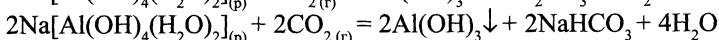
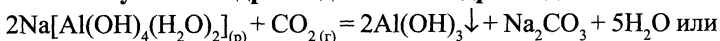
**Кислотно-основные (амфотерные) свойства Al_2O_3** 



Гидроксид и метагидроксид алюминия

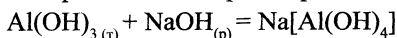
$\text{Al}(\text{OH})_3$ — белый студенистый осадок, амфотерный с преобладанием основных свойств; вследствие эффекта ояляции полимеризуется $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ и стареет вследствие оксоляции; свежееосажденный гидроксид алюминия, долго находившийся под водой, теряет способность растворяться в щелочах и кислотах, подобное изменение наблюдается и после высушивания реактива при температуре выше $130\text{ }^\circ\text{C}$; характерна sp^3 -гибридизация $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Получение гидроксида и метагидроксида Al

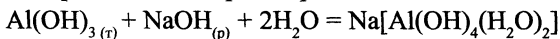


Кислотно-основные свойства гидроксида алюминия

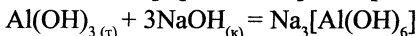
• В разбавленных растворах щелочей (упрощенная запись):



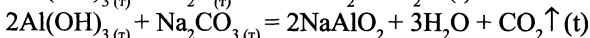
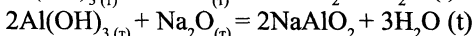
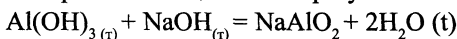
- В разбавленных растворах щелочей:



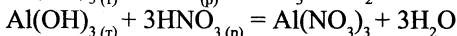
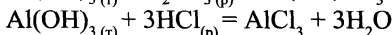
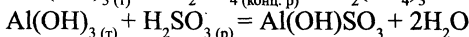
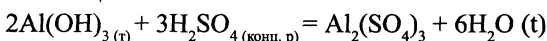
- В концентрированных растворах щелочей:



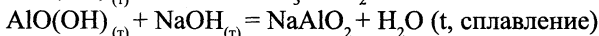
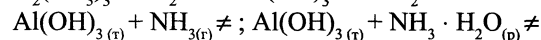
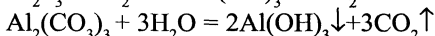
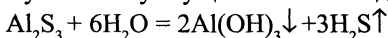
- В расплавах щелочей образуются алюминаты:



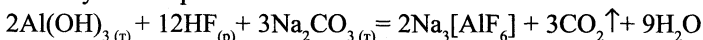
- Реакции с кислотами:



$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{т}) + \text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2, \text{SO}_2 \neq$ нет реакции с слабыми кислотами, так как $\text{Al}_2\text{S}_3, \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3, \text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ подвергаются необратимому гидролизу и не могут существовать в водных растворах:

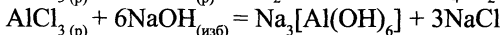
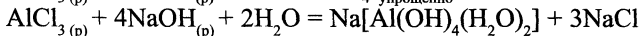
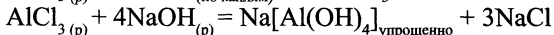
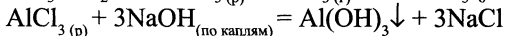
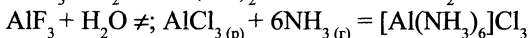
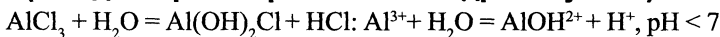


- Получение криолита:

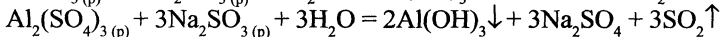
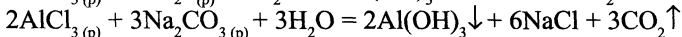
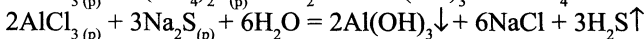
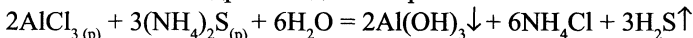


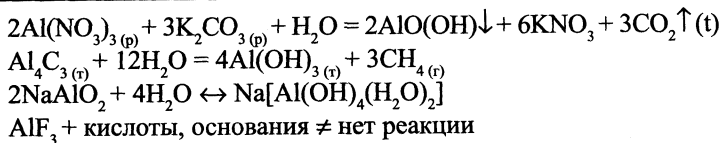
Важнейшие соли алюминия

(в водных растворах сильно гидролизуются)

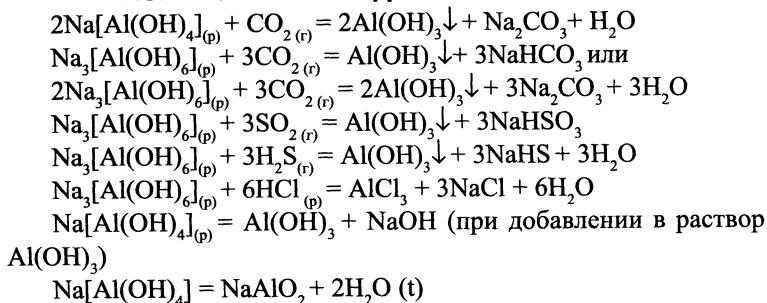


- Совместный гидролиз идет необратимо:

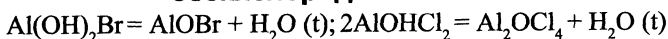




Комплексные соединения алюминия

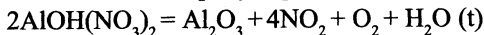


Разложение основных солей бескислородных кислот



Разложение основных солей кислородсодержащих кислот

Соль = оксид + продукт разложения кислоты:

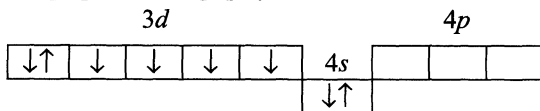


Разложение двойных солей



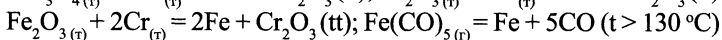
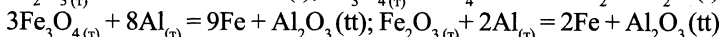
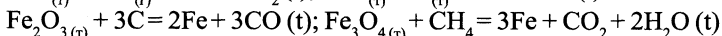
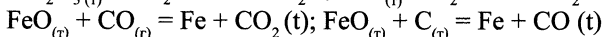
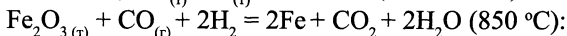
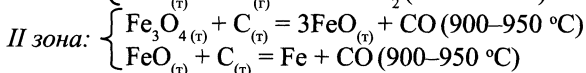
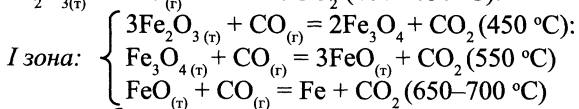
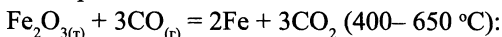
13. ХИМИЯ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Серебристо-серый пластичный и ковкий металл с сильными магнитными свойствами, $t_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$; природные минералы: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — бурый железняк, Fe_2O_3 — красный железняк, Fe_3O_4 — магнитный железняк, железная окалина, FeS_2 — железный колчедан (пирит); d -элемент, электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2$; электронно-графическая формула:

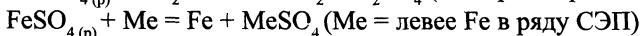
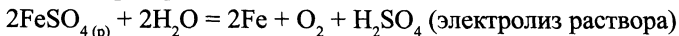


Возможные пути получения железа

- В промышленности:

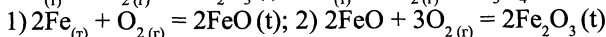
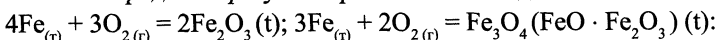


- В лаборатории:

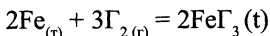


Химические свойства железа

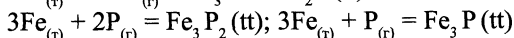
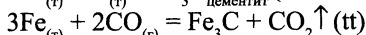
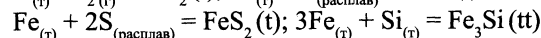
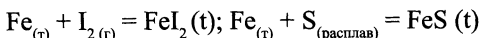
- С кислородом образуются различные оксиды:



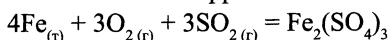
- С активными окислителями ($\Gamma = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}$):



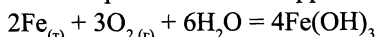
- С слабыми окислителями:



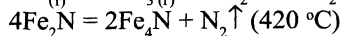
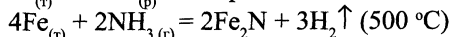
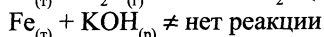
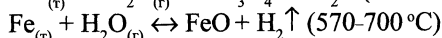
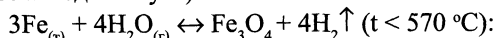
- Химическая коррозия:



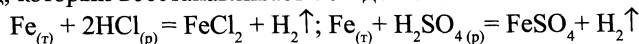
- Электрохимическая коррозия:



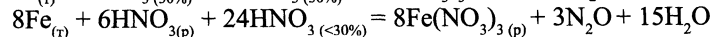
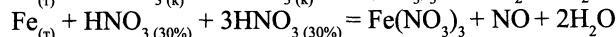
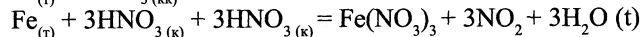
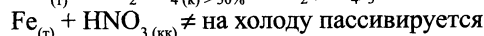
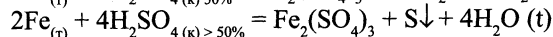
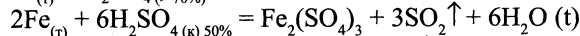
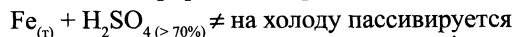
• С водой взаимодействует при сильном нагревании (с водой, не содержащей растворенного кислорода, при обычных условиях не взаимодействует):

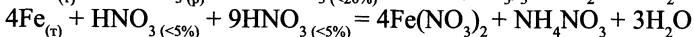
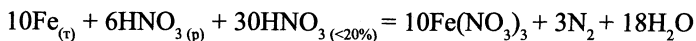


• В реакциях с разбавленными кислотами железо не может окислиться до Fe^{3+} , этому мешает выделяющийся атомарный водород, который восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} :

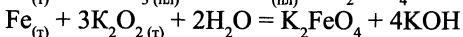
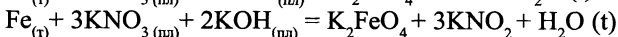
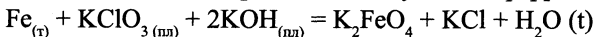


- В концентрированных растворах:

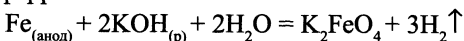




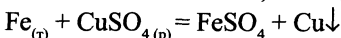
• В окислительных расплавах получают *ферраты* $\text{Э}_2\text{FeO}_4$:



• Электролизом раствора щелочи с железным анодом получают ферраты:



• Вытесняет металлы, стоящие в ряду СЭП правее железа:

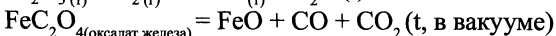
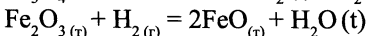
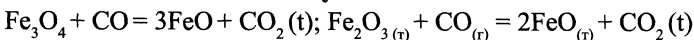


Химические свойства соединений Fe (II)

Оксид железа (II)

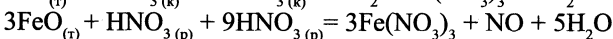
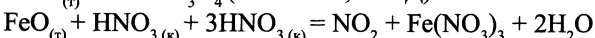
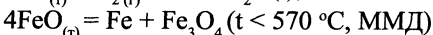
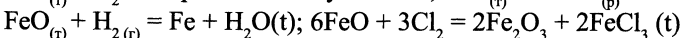
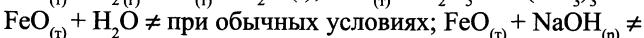
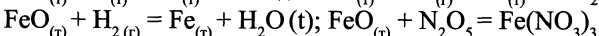
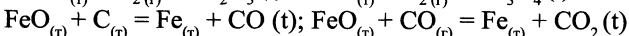
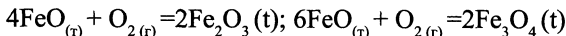
Оксид железа (II) FeO — черное кристаллическое вещество, не растворяется в воде; основной оксид нестехиометрического состава; плавится при 1369°C , порошок оксида легко окисляется.

Получение



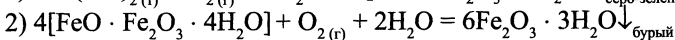
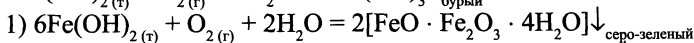
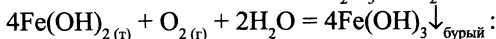
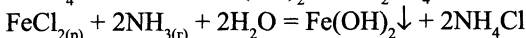
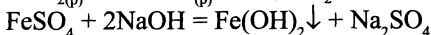
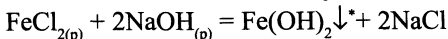
Химические свойства

$\text{FeO} + 2\text{HCl}_{(р)} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$; $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_{4(р)} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ — под действием кислорода воздуха продукты быстро переходят в хлориды и сульфаты железа (III).

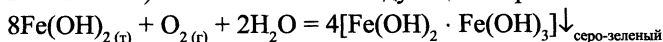


Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $(\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O})$

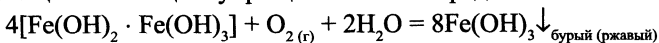
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — порошок белого цвета, не растворяется в воде; основание средней силы; свежееосажденный — белый, переходящий в серо-зеленый, что связано с частичным окислением и образованием гидрата смешанно-валентного оксида $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, а затем в бурый — вследствие дальнейшего окисления $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

**Получение**

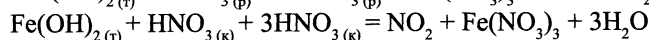
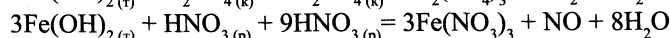
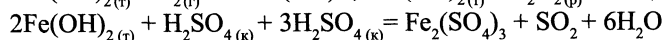
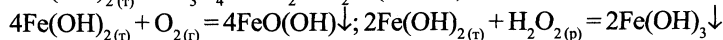
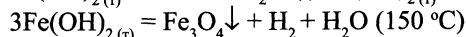
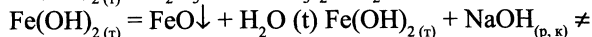
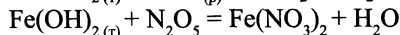
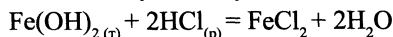
* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха быстро окисляется с образованием промежуточного гидрата смешанно-валентного оксида серо-зеленого цвета (см. выше). Эту реакцию упрощенно (специально для школьников) можно записать следующим образом:



Затем продукт, медленно окисляясь, переходит в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурого цвета. Реакцию упрощенно можно представить так:

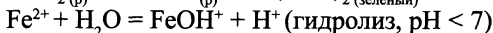
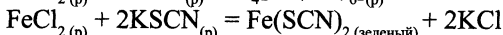
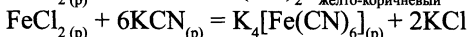
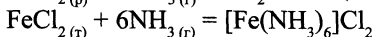
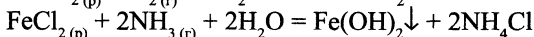
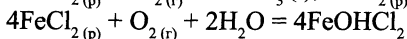
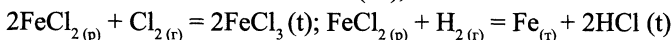
**Кислотно-основные****и окислительно-восстановительные свойства**

Внимание! Все реакции с соединениями железа (II) нужно проводить без доступа воздуха.

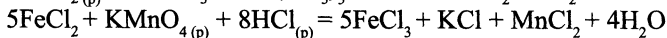
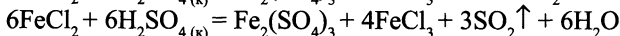
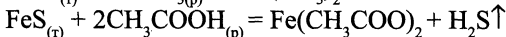
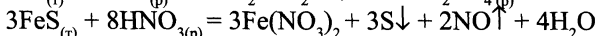
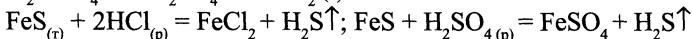
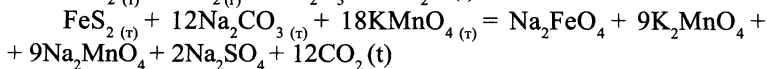
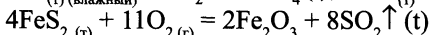
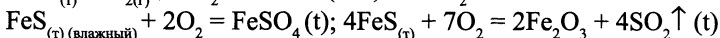
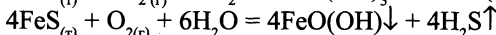
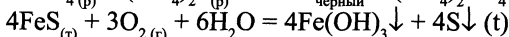
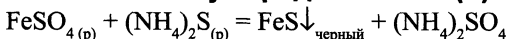


Галогениды железа (II)

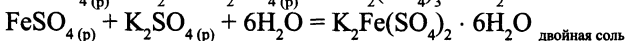
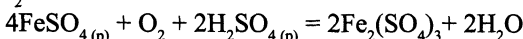
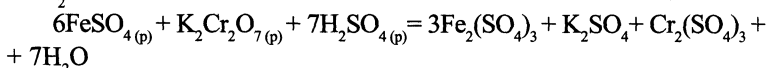
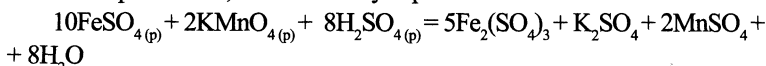
Легко окисляются в соли железа (III), являются восстановителями.

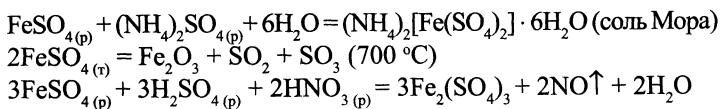


• Восстановительные свойства сильно выражены в кислой среде:

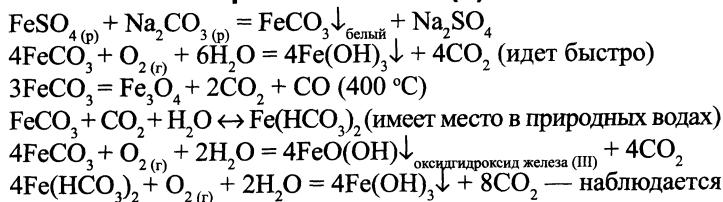
**Сульфиды железа (II)****Сульфат железа (II)**

FeSO_4 — бесцветные кристаллы; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — голубовато-зеленые кристаллы, железный купорос.



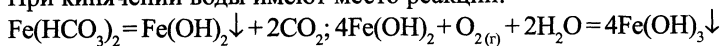


Карбонат железа (II)



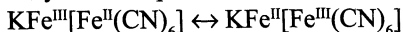
у источников нарзанов в виде буро-красных натеков.

При кипячении воды имеют место реакции:

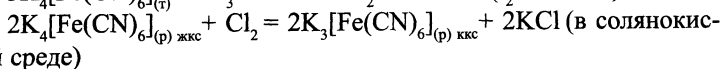
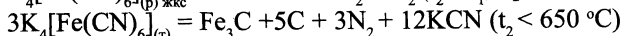
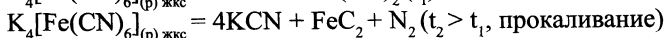
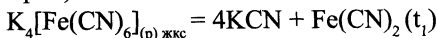
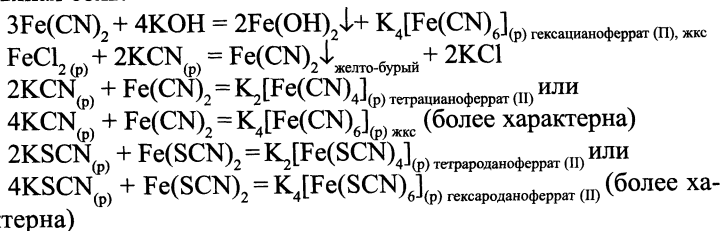


Комплексные соединения железа (II)

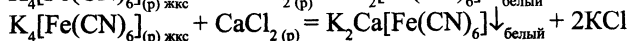
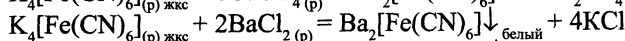
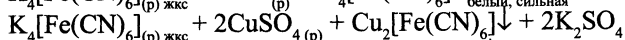
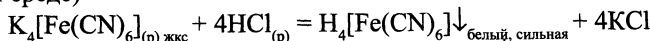
Установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь — это одно и то же вещество, так как комплексы, образующиеся в реакциях, находятся между собой в равновесии:



Обозначения: ЖКС — желтая кровяная соль, ККС — красная кровяная соль.



лой среде)





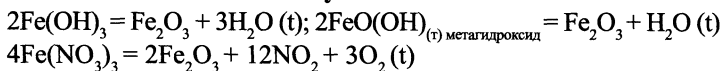
Химические свойства соединений Fe (III)

Растворы солей железа (III) имеют желто-бурый цвет, что объясняется частичным гидролизом с образованием в коллоидном состоянии катионов $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ (основные соли) или гидроксида железа (III), а сами катионы железа Fe^{3+} и гидратированные ионы $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ — бесцветны.

Оксид железа (III) Fe_2O_3 , триоксид дижелеза

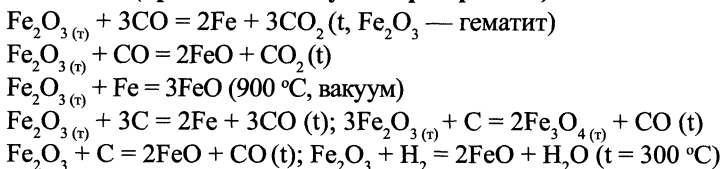
Fe_2O_3 — гематит, красный железняк; красно-коричневое вещество со слабыми амфотерными свойствами — кислотные свойства выражены слабо.

Получение

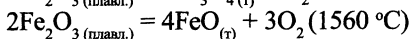
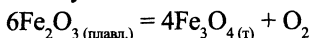


Химические свойства Fe_2O_3

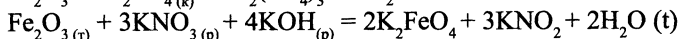
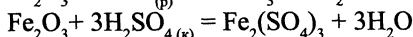
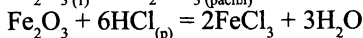
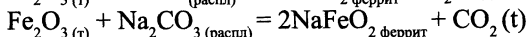
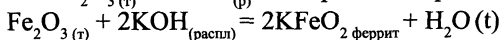
(проявляет слабую амфотерность)



$3\text{Fe}_2\text{O}_3_{(т)} + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(т)} + \text{H}_2\text{O}$ ($t = 400^\circ\text{C}$); $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \neq$ при обычных условиях.



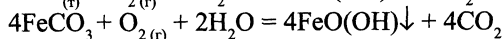
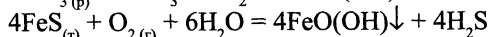
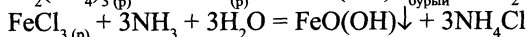
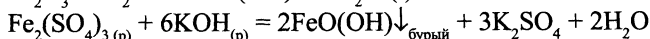
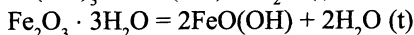
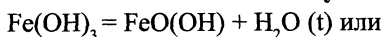
$m\text{—Fe}_2\text{O}_3_{(т)} + \text{NaOH}_{(р)} \neq$ нет реакции при обычных условиях



Метагидроксид железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})$

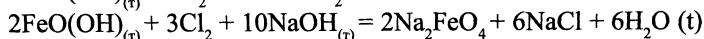
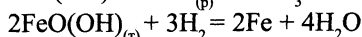
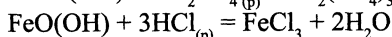
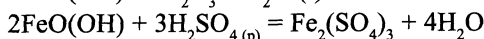
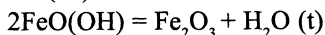
$\text{FeO}(\text{OH})$ — амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств; окрашен в светло-коричневый цвет, не растворяется в воде; осаждается из раствора в виде бурого аморфного полигидрата $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который при выдерживании под разбавленным щелочным раствором или при высушивании переходит в $\text{FeO}(\text{OH})$; проявляет слабые окислительные и восстановительные свойства; является продуктом атмосферной коррозии железа.

Получение



Химические свойства

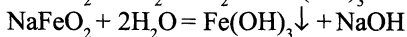
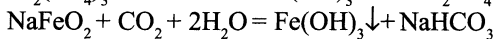
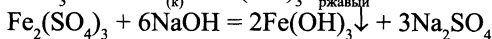
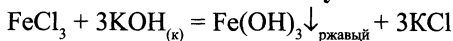
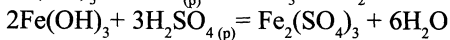
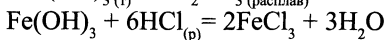
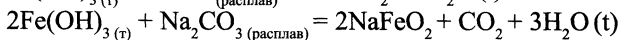
При нагревании разлагается без плавления до воды и оксида железа (III):



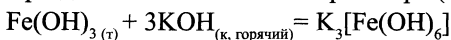
Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ — красно-бурое вещество (ржавый цвет), амфотерный гидроксид, основные свойства выражены сильнее, чем кислотные: при обычных условиях в избытке щелочи нерастворим; как амфотерный гидроксид является более слабым основанием, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

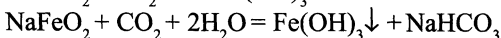
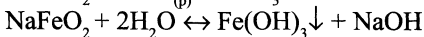
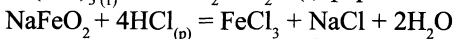
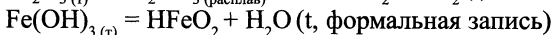
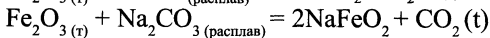
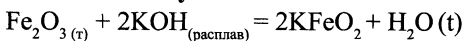
Примечание. Катиону Fe^{3+} соответствует метагидроксид железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})$ бурого цвета, а соединение состава $\text{Fe}(\text{OH})_3$ неизвестно (не получено), но все же большинство ученых придерживаются записи $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Получение**Кислотно-основные (амфотерные) свойства**

При длительном кипячении раствора (слабая амфотерность):

**Ферриты (MeFeO_2) или ферраты (III)**

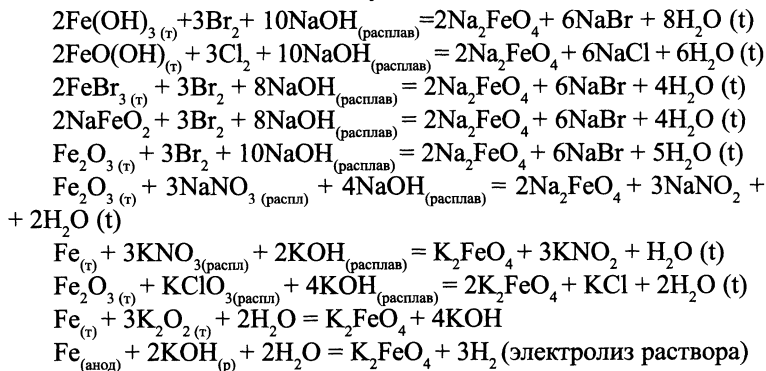
Ферриты — соли несуществующей железистой кислоты HFeO_2 .

Получение и химические свойства

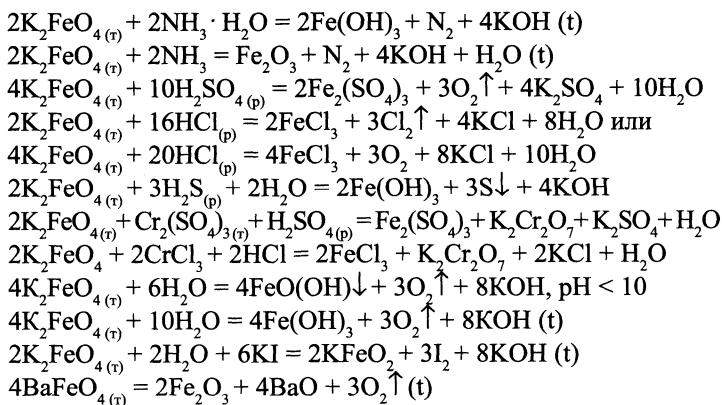
Ферраты Me_2FeO_4

Ферраты — соли несуществующей железной кислоты H_2FeO_4 , являются более сильными окислителями, чем KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Получение



Химические свойства



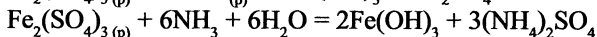
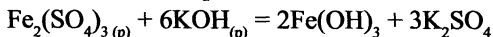
Соли кислородсодержащих и бескислородных кислот

Соли железа (III) и их кристаллогидраты, а также свежеприготовленные растворы солей бесцветны, так как катион Fe^{3+} и гидратированный ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцветны; темно-коричневый цвет растворов обусловлен внедрением в аквакомплекс гидроксид-ионов

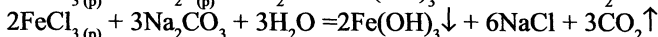
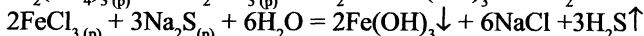
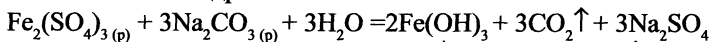
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$; гигроскопичны, сильно гидролизуются: FeI_3 из водных растворов не получается; $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ — не получен.

Химические свойства

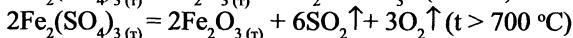
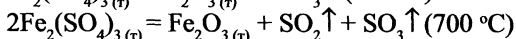
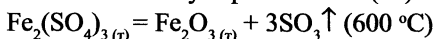
- Щелочной гидролиз:



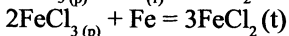
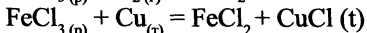
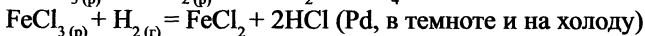
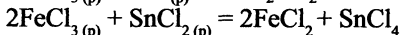
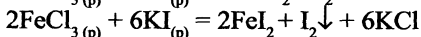
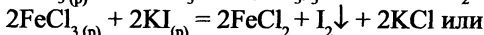
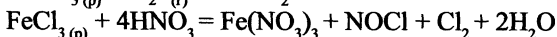
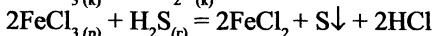
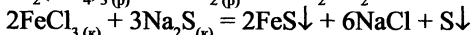
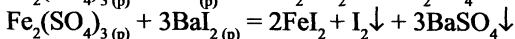
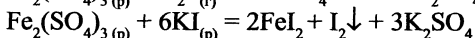
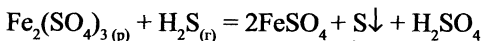
- Совместный гидролиз:



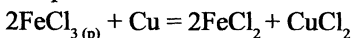
- Разложение сульфата железа (III):



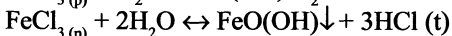
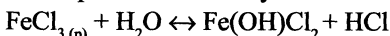
- Окислительные свойства:



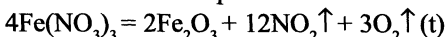
- Травление печатных схем и плат:



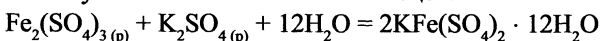
- Гидролиз по катиону:



- Разложение нитрата:

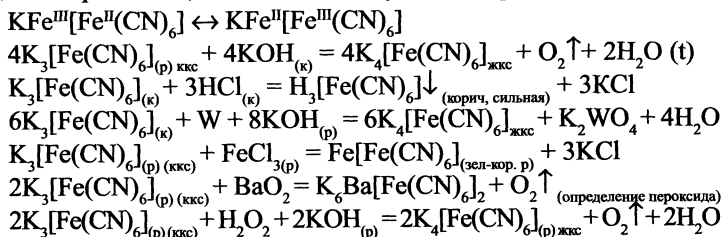


- Получение железокалиевых квасцов:



Комплексные соединения

Как уже было сказано: берлинская лазурь и турнбулева синь — это одно и то же вещество, поскольку комплексы, образующиеся в реакциях, находятся между собой в равновесии:

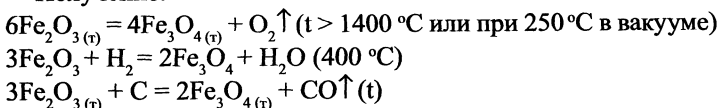


Получение и химические свойства

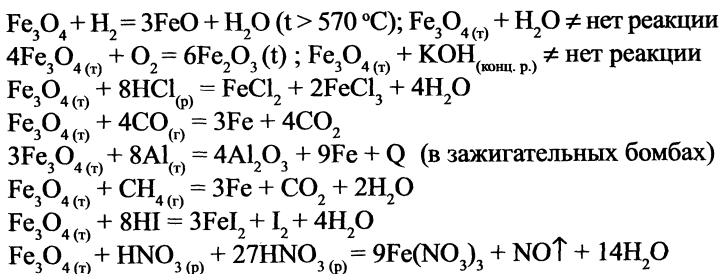
железной окалины Fe_3O_4

Fe_3O_4 — вещество черного цвета, смешанно-валентный оксид
 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — магнетит, железная окалина.

• Получение:

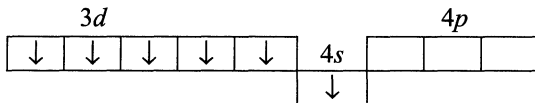


• Химические свойства:



14. ХИМИЯ ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

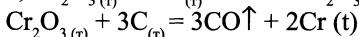
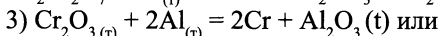
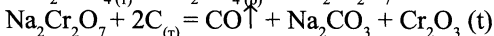
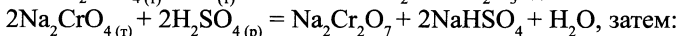
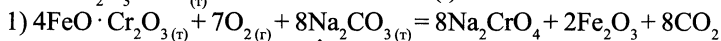
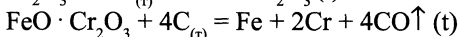
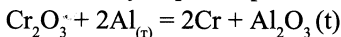
Хром — серебристо-белый тугоплавкий металл, при обычных условиях неактивен за счет плотной оксидной пленки Cr_2O_3 , которая разрушается при нагревании; $t_{\text{пл}} 1890^\circ\text{C}$; природные минералы: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — хромистый железняк, FeCrO_4 — хромит; электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^1$ — наблюдается провал одного электрона с $4s$ - на $3d$ -подуровень с образованием устойчивого наполовину заполненного d -подуровня; электронно-графическая формула:



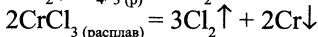
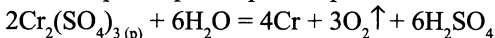
За счет шести валентных электронов и шести валентных орбиталей проявляет максимальную степень окисления +6 и валентность (VI). В соединениях обычно проявляет степени окисления +2, +3, +6, среди которых наиболее устойчивы соединения Cr^{3+} .

Получение

• Алумо-углеродотермия:

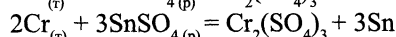
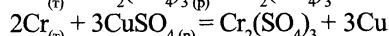
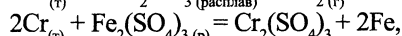
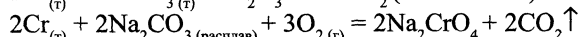
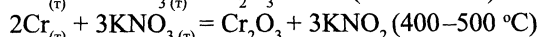
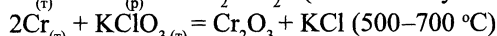
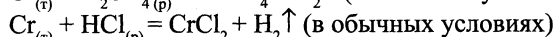
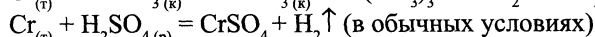
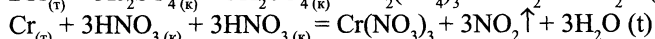
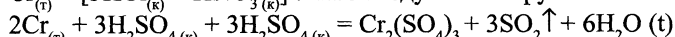
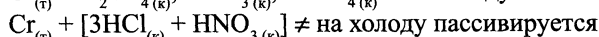
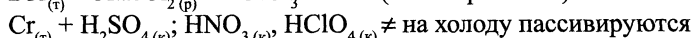
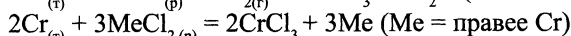
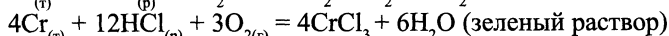
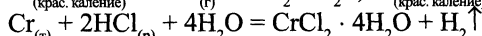
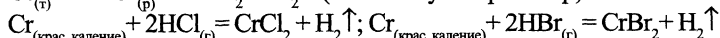
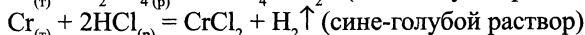
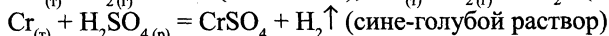
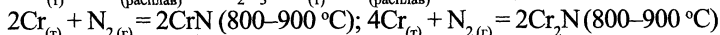
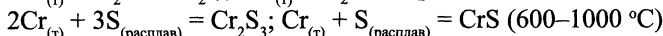
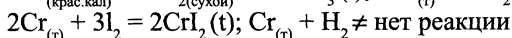
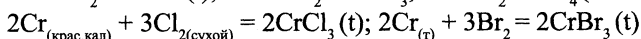
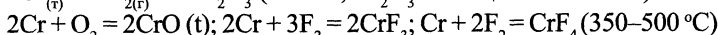
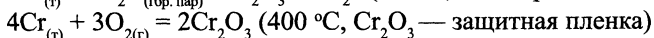
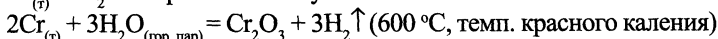


• Электролиз раствора или расплава:

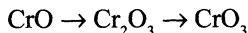


Химические свойства металлического хрома

$\text{Cr}_{(т)} + \text{H}_2\text{O} \neq$ при обычных условиях

**Химические свойства соединений Cr (II)**

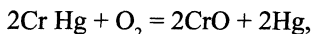
Соединения Cr^{2+} неустойчивы; быстро окисляясь кислородом воздуха, они переходят в соединения Cr^{3+} ; сильные восстановители; $\text{CrO}_{(т)}$ — основной оксид от черного до красно-коричневого цвета.

Оксид хрома (II)

основный амфотерный кислотный

Получение

Образуется при окислении амальгамы хрома кислородом воздуха:



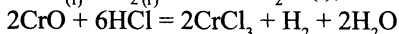
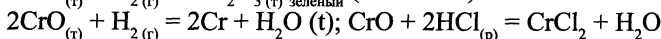
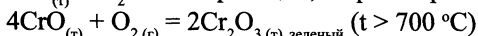
а также при термическом разложении карбонила:



Химические свойства

$\text{CrO}_{(т)}$ + разбавленные серная и азотная кислоты и щелочи $\neq$

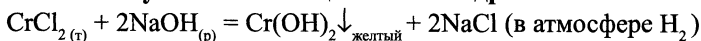
$\text{CrO}_{(т)} + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции, не растворяется



Гидроксид хрома (II)

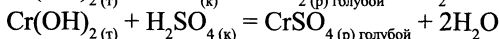
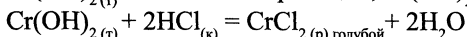
$\text{Cr}(\text{OH})_2$ — вещество коричневого или желтого цвета, плохо растворимое в воде, проявляет основные свойства, медленно реагирует только с концентрированными кислотами, образуя соли хрома (II) синего или голубого цвета, хороший восстановитель.

Получение солей щелочным гидролизом

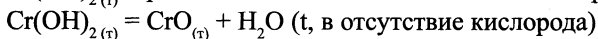


Основные свойства

$\text{Cr}(\text{OH})_{2(т)} + \text{NaOH} \neq$ нет реакции; $\text{Cr}(\text{OH})_{2(т)} + \text{NH}_3 \neq$ нет реакции

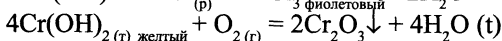
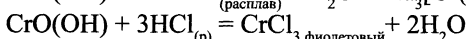
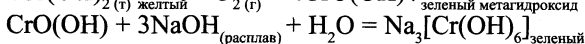
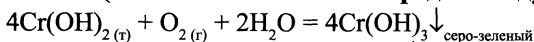


$\text{Cr}(\text{OH})_{2(т)}$ + разбавленные кислоты и щелочи $\neq$ нет реакции



Восстановительные свойства

(легко окисляется кислородом воздуха)

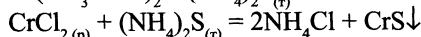
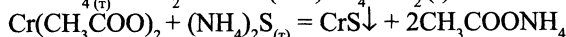
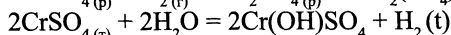
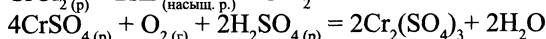
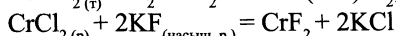
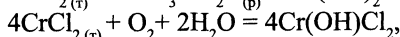
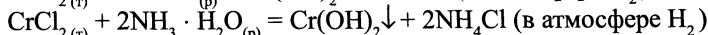
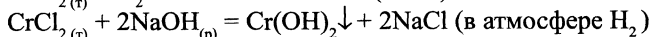
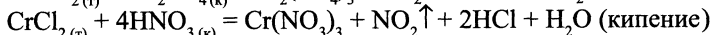
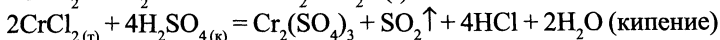
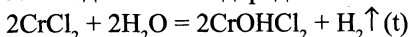


Соли хрома (II)

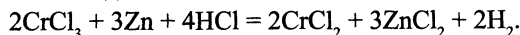
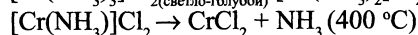
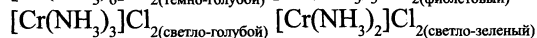
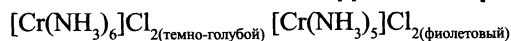
Известны галогениды хрома (II), сульфаты и перхлораты; растворы солей окрашены в синий цвет. Все соли хрома (II) — сильные восстановители, в растворах окисляются кислородом воздуха:



При отсутствии окислителя восстанавливают даже воду, разлагая ее с выделением водорода:



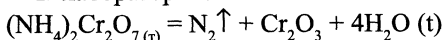
Получаются при восстановлении солей хрома (III) водородом в момент выделения:

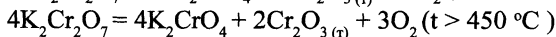
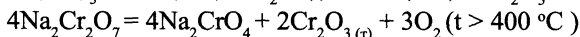
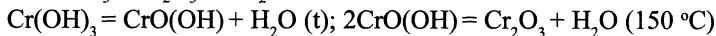
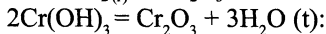
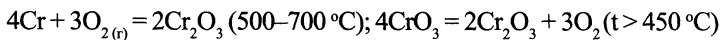
**Комплексные соединения хрома (II)****Химические свойства соединений Cr (III)****Оксид хрома Cr₂O₃**

Химически инертный амфотерный оксид (кислотные свойства выражены слабо); темно-зеленый тугоплавкий порошок; проявляет окислительно-восстановительные свойства.

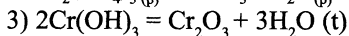
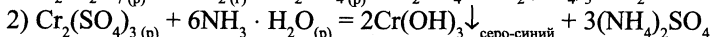
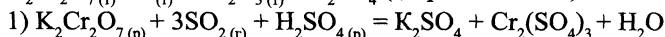
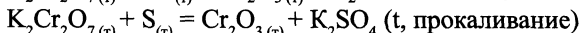
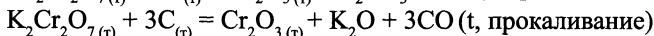
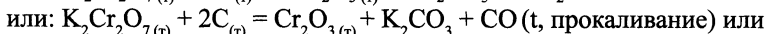
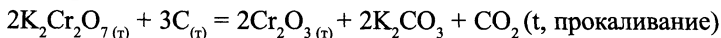
Получение

• В лаборатории:



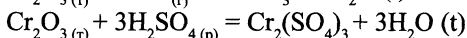
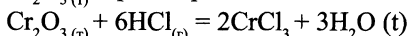
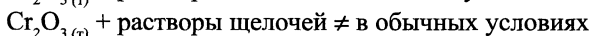
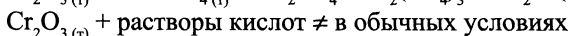
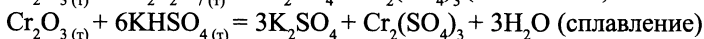
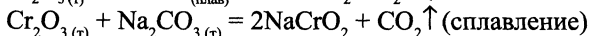
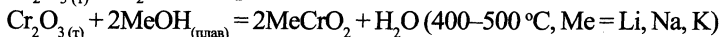
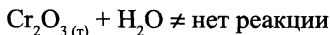


• в промышленности:

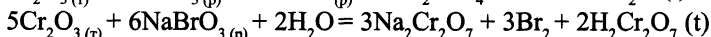
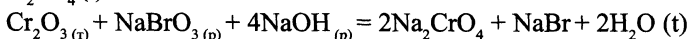
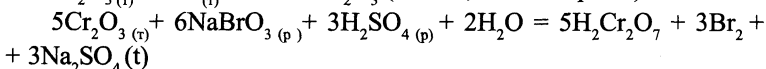
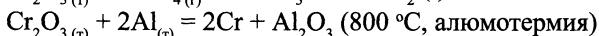
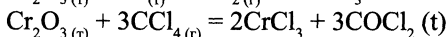
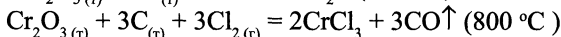
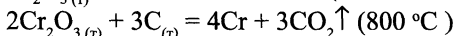
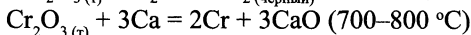


Свойства Cr_2O_3

• кислотно-основные:



• окислительно-восстановительные:



$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{KNO}_3(\text{т}) + 4\text{KOH}(\text{т}) = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (сплав-
ление)

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{т}) + 2\text{K}_2\text{CO}_3(\text{т}) + \text{KClO}_3(\text{т}) = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{CO}_2\uparrow$ (500–
700 °C)

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{т}) + 2\text{K}_2\text{CO}_3(\text{т}) + 3\text{KNO}_3(\text{т}) = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{CO}_2\uparrow$ (500–
700 °C)

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{т}) + 2\text{KMnO}_4(\text{т}) = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{MnO}_2$ (сплавление)

Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$

$\text{Cr}(\text{OH})_3$, а точнее гидрат оксида $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, — амфотерное вещество, кислотные свойства выражены слабее, чем основные; из раствора осаждается в виде серо-зеленого осадка; является более слабым основанием, чем $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (амфотерные гидроксиды всегда более слабые основания, чем основные).

Получение

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{р}) + 6\text{NaOH}(\text{р}) \text{ (по каплям)} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{р}) + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{р}) + 3\text{CO}_2(\text{г}) = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaHCO}_3$

Химические свойства

$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_3] \leftrightarrow \text{H}_3\text{CrO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCrO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ +$
 $+ \text{CrO}_2^-$

по типу основания $\leftarrow$ [диссоциация] $\rightarrow$ по типу кислоты

$2\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{т})$:

1) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CrOOH}$, 2) $2\text{CrOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

• Кислотные свойства:

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + 3\text{KOH}(\text{к}) = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ зеленый

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + \text{KOH}(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{р})$ зеленый

или упрощенно: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + \text{KOH}(\text{р}) = \text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + \text{KOH}(\text{т}) = \text{KCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (400–500 °C, сплавление)

• Основные свойства:

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + 3\text{HCl}(\text{р}) = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

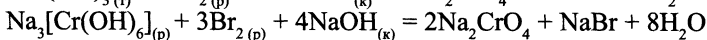
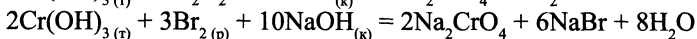
$2\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{р}) = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + 3\text{HNO}_3(\text{р}) = \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

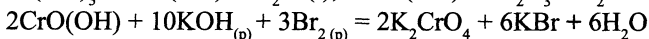
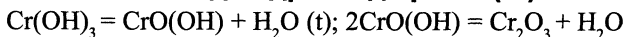
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + 3\text{HSCN}(\text{р}) = \text{Cr}(\text{SCN})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{т}) + 6\text{KSCN}(\text{р}) = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ темно-красный + 3KOH

- Восстановительные свойства:



Оксид-гидроксид хрома (III)

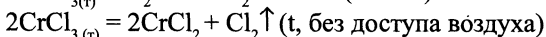
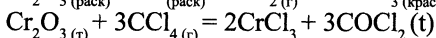
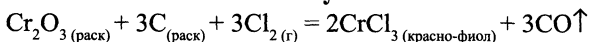


Соли хрома (III)

Соли хрома (+3) имеют разную окраску: от красно-фиолетовой (или розовой) — для безводных солей, через зеленую к сине-фиолетовой — для кристаллогидратов. Окраска соли зависит от гидратности и строения гидратов.

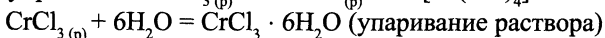
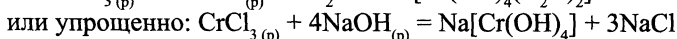
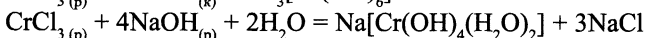
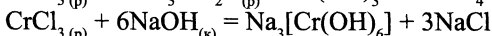
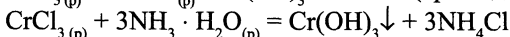
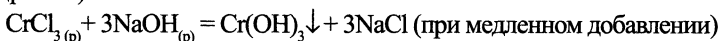
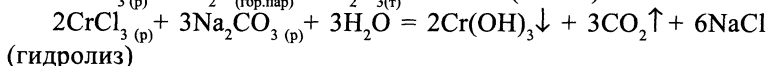
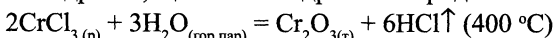
Хлорид хрома (III)

Получение

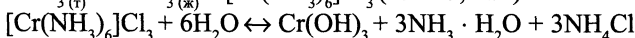
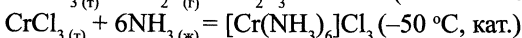
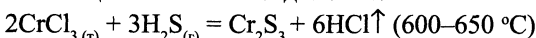


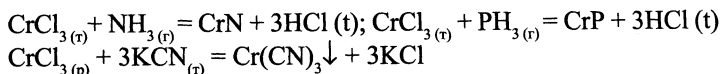
Химические свойства

- Гидролиз, щелочной гидролиз хлоридов:

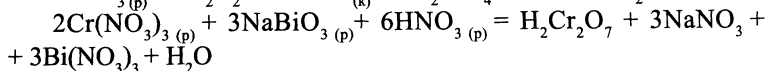
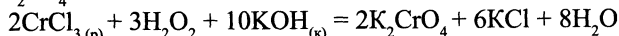
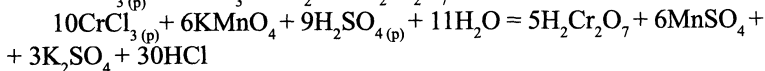
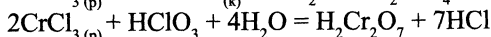
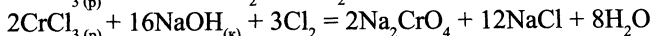
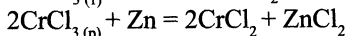
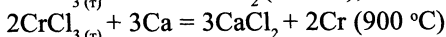
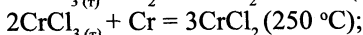
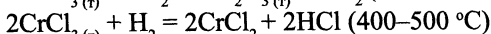
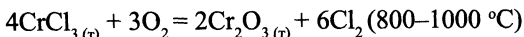


- Реакции обмена и соединения:



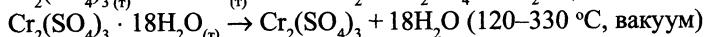
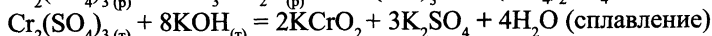
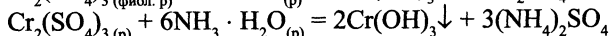
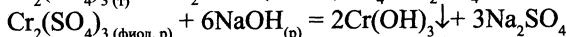
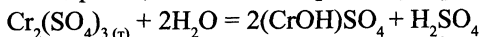


• Окислительно-восстановительные свойства:

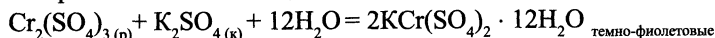


Сульфат хрома (III)

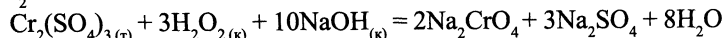
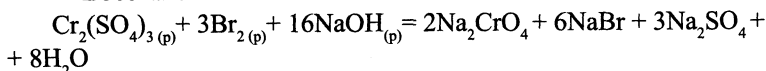
• Гидролиз, щелочной гидролиз сульфатов:



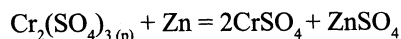
• Хромокалиевые квасцы:



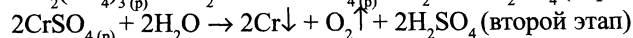
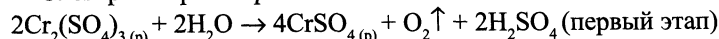
• Восстановительные свойства:



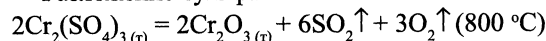
• Окислительные свойства:



• Электролиз растворов:



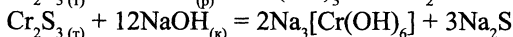
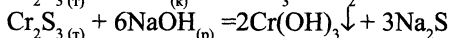
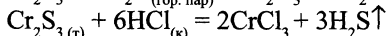
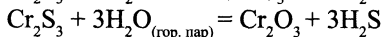
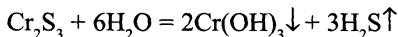
• Разложение сульфата:



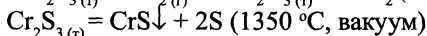
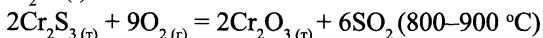
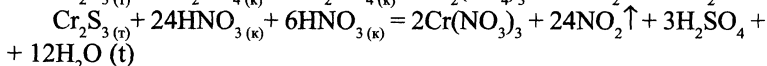
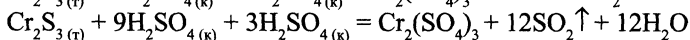
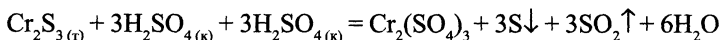
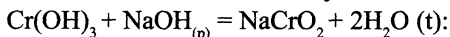
Сульфид хрома (III)

Cr_2S_3 — черное кристаллическое вещество, в воде полностью гидролизуется.

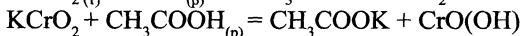
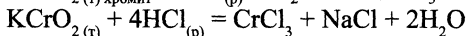
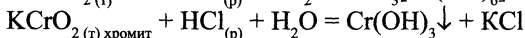
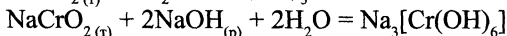
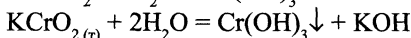
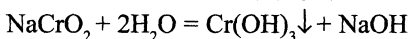
- Кислотно-основные свойства:



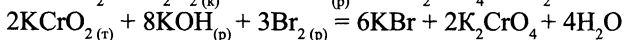
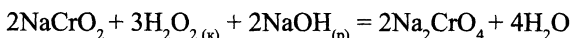
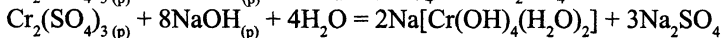
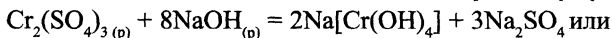
- Окислительно-восстановительные свойства:

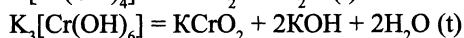
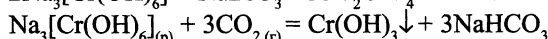
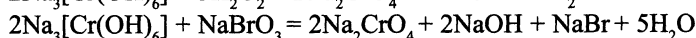
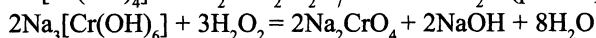
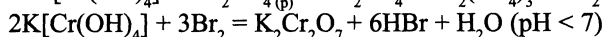
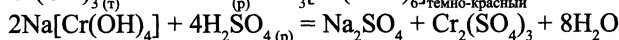
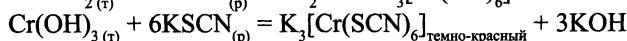
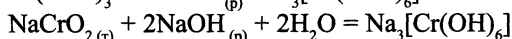
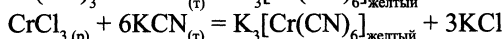
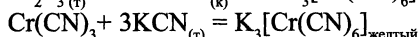
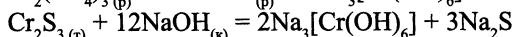
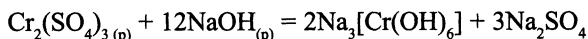
**Хромиты****Получение****Химические свойства**

- Кислотно-основные свойства:



- Восстановительные свойства:

**Комплексные соединения хрома (III)**

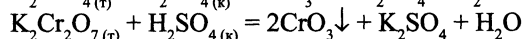
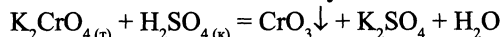


Соединения хрома (VI)

Оксид хрома CrO_3

CrO_3 — вещество темно-красного цвета; кислотный оксид; сильный окислитель, хорошо растворим в воде, ядовит.

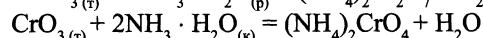
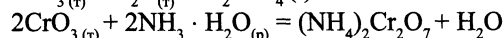
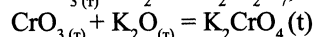
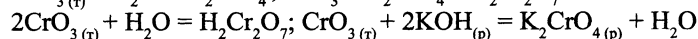
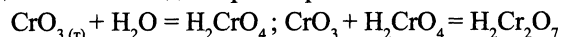
Получение



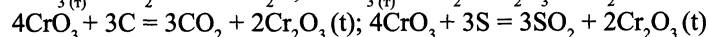
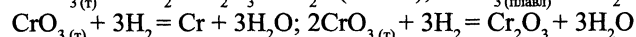
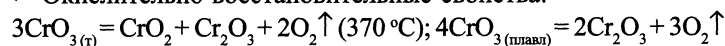
Химические свойства

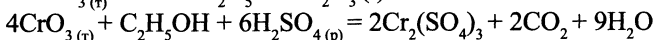
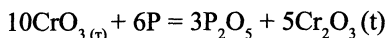
• Кислотные свойства:

растворяется в воде с образованием сильных кислот, существующих только в водном растворе:

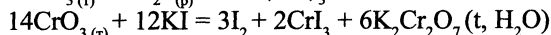
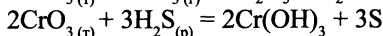
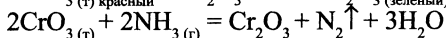
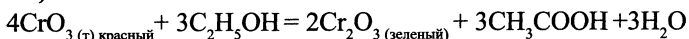


• Окислительно-восстановительные свойства:





Реакция обнаружения спирта в выдыхаемом воздухе (при $\text{pH} < 7$):



Соединения Cr (VI)

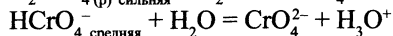
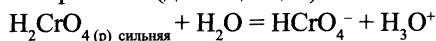
Сильные окислители, особенно в кислой среде.

Хромовая кислота и хроматы

H_2CrO_4 (желтый раствор) и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (оранжевый раствор) существуют только в водных растворах и являются сильными кислотами.

$\text{H}_2\text{CrO}_{4(\text{р})} < \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{р})}$; хроматы и дихроматы — сильные окислители; K_2CrO_4 термически устойчив, образует лимонно-желтые кристаллы.

- Протолиз (диссоциация):



- Условия смещения химического равновесия:

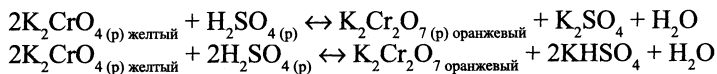
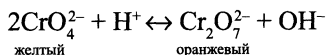
— $2\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (при разбавлении раствора равновесие смещается влево);

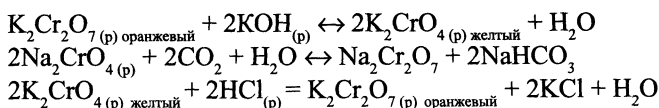
— в кислой среде устойчивы дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — равновесие смещается вправо: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;

— в щелочной среде устойчивы хромат-ионы CrO_4^{2-} — равновесие смещается вправо: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

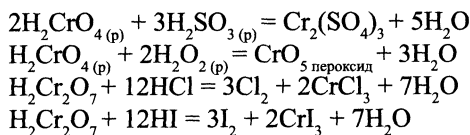
Вывод:

В кислой среде равновесие смещается в сторону образования дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в щелочной — в сторону образования хромат-ионов CrO_4^{2-} :





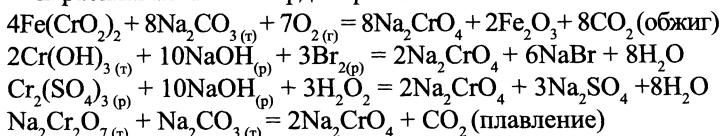
• Окислительные свойства кислот:



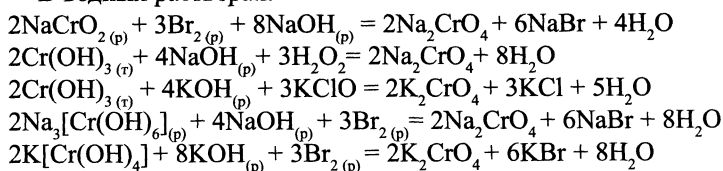
Получение хроматов

Хроматы и их водные растворы — желтого цвета.

• В расплавах или в твердой фазе:

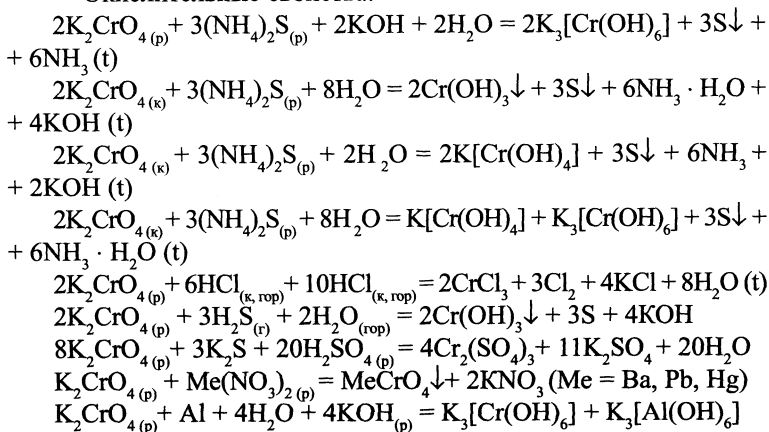


• В водных растворах:

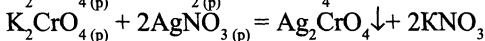
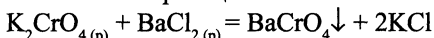


Химические свойства

• Окислительные свойства:

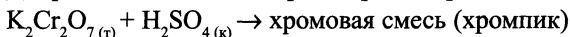


- Обменные реакций:



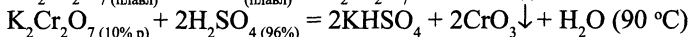
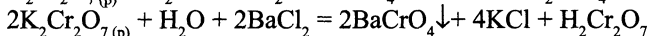
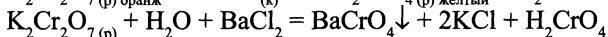
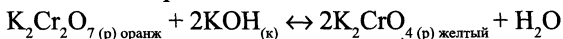
Дихроматы ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

Дихроматы и их водные растворы — оранжевого цвета.

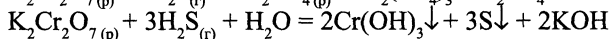
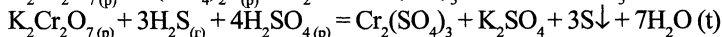
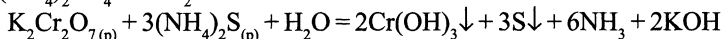
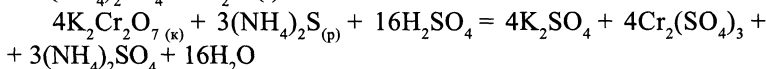
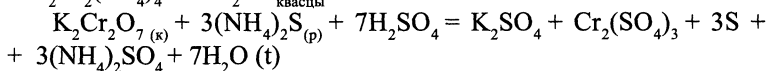
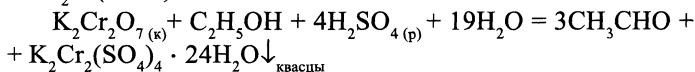
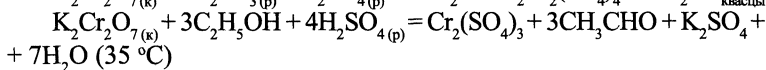
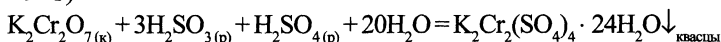
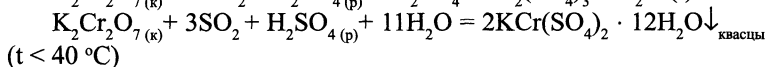
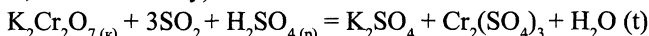
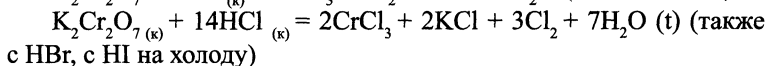
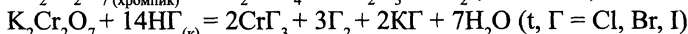
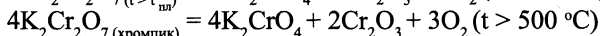
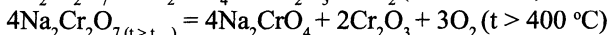
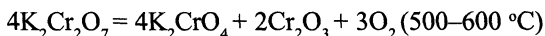


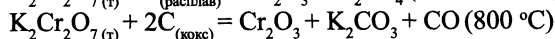
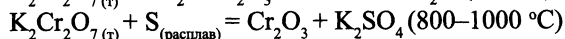
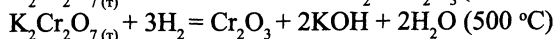
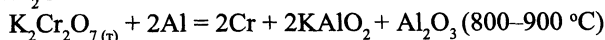
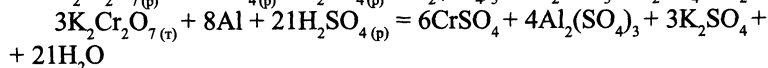
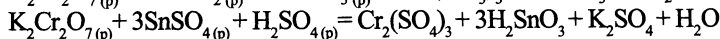
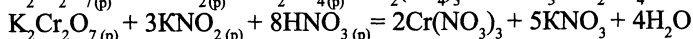
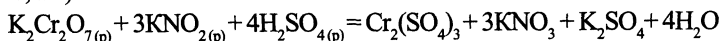
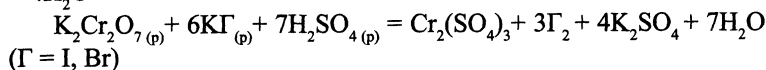
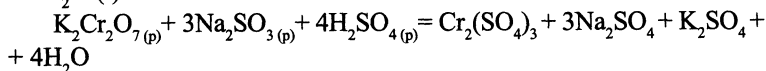
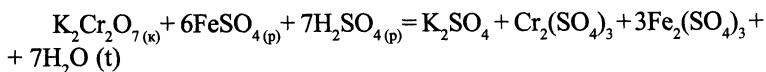
Химические свойства

- Обменные реакции:



- Окислительно-восстановительные свойства:



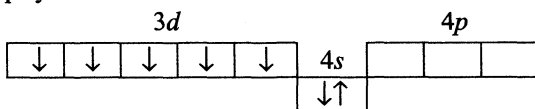


Выводы:

- в ряду $\text{Cr}^{+2} < \text{Cr}^{+3} < \text{Cr}^{+6}$ окислительные свойства усиливаются; в щелочной среде имеет место $\text{Cr}^{+6} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, в нейтральной среде — $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$, в кислой среде имеет место $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$;
- Cr^{+3} (зеленый или фиолетовый растворы) $\rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (желтый раствор) в щелочной среде;
- Cr^{+3} (зеленый или фиолетовый раствор) $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевый раствор) в кислой среде.

15. ХИМИЯ МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Mn — серебристо-белый твердый и хрупкий металл, $t_{\text{пл}} = 1245^\circ\text{C}$; природные минералы: $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — *пиролюзит*, Mn_3O_4 — *гаусманит*; электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^2$, электронно-графическая формула:

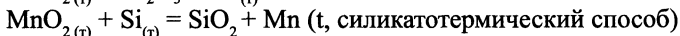
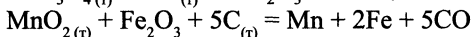
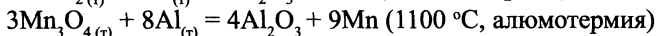
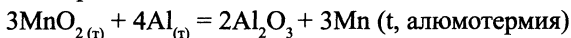


За счет семи валентных электронов Mn проявляет максимальную степень окисления (+7), валентность (VII) — за счет семи валентных орбиталей; проявляемые степени окисления: 0, +2, +3, +4, +6, +7.

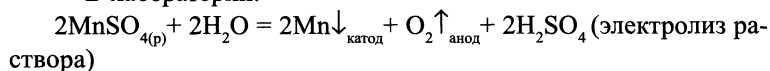
Марганец — активный металл, в ряду напряжений он находится между алюминием и цинком; на воздухе покрывается тонкой оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления даже при нагревании.

Получение

- В промышленности:

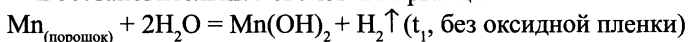


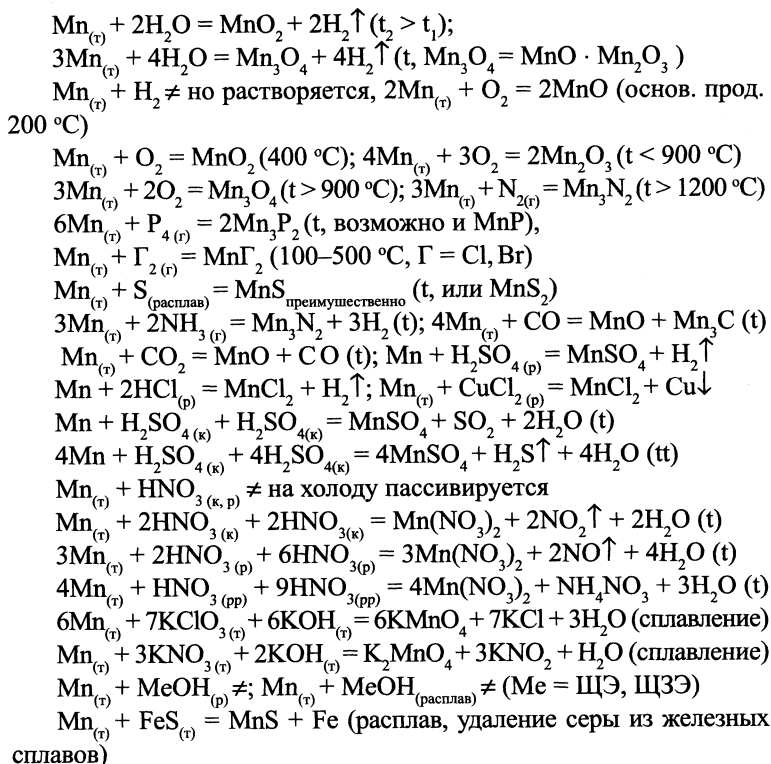
- В лаборатории:



Химические свойства

- Восстановительные свойства марганца:

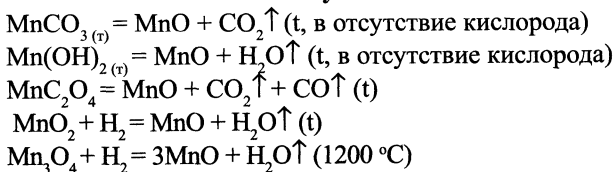




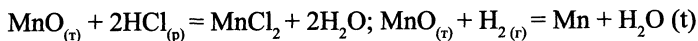
Оксид марганца (II) MnO

MnO — основной оксид, нерастворимый в воде зеленый порошок.

Получение



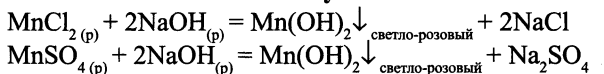
Химические свойства



Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$

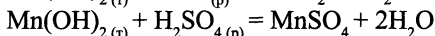
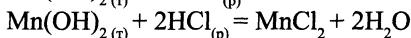
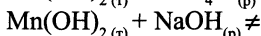
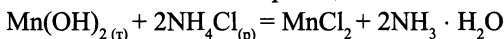
Гидроксид марганца (II) — белый, переходящий в студнеобразный светло-розовый осадок; нерастворим в воде; проявляет слабо основные свойства; на воздухе быстро темнеет, окисляясь в бурый $\text{Mn}(\text{OH})_4$.

Получение

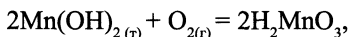


Химические свойства

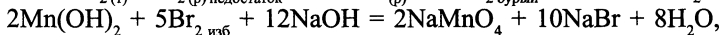
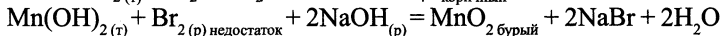
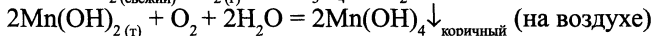
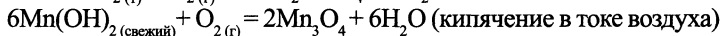
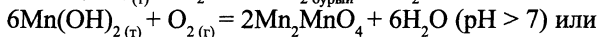
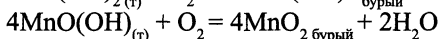
- Кислотно-основные реакции:



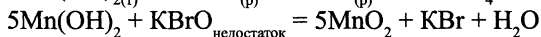
- Восстановительные свойства:



легко окисляется на воздухе до бурого оксогидроксида марганца, который далее окисляется до оксида марганца (IV):



кат: CuSO_4

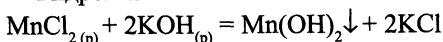


Соли марганца (II)

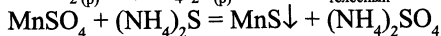
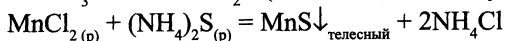
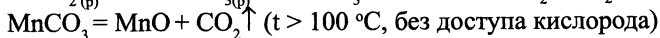
Большинство солей марганца (II) хорошо растворимы в воде; в сухом виде их кристаллогидраты окрашены в слабо-розовый цвет; нерастворимыми солями марганца (II) являются карбонат (MnCO_3), сульфид (MnS) и фосфат ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$); при действии сильных окислителей в кислой среде марганец (II) в зависимости от количества окислителя может переходить в MnO_2 или перманганат.

Химические свойства

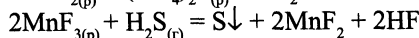
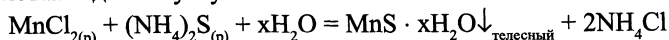
- Гидролиз соли:



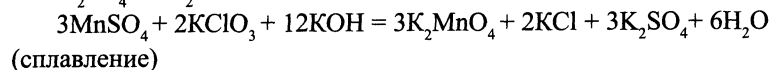
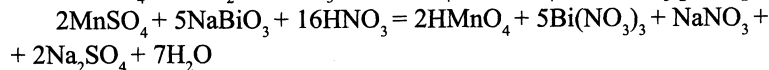
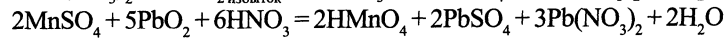
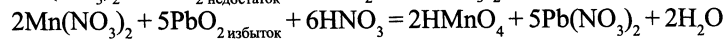
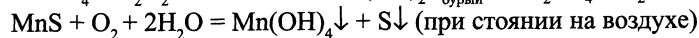
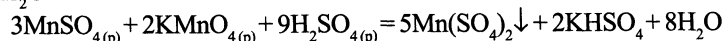
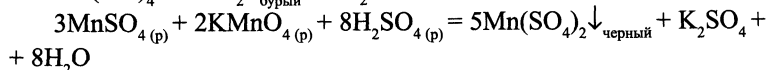
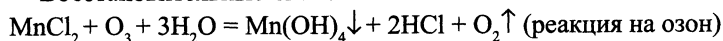
- Реакции обмена:



Осадок MnS легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте.



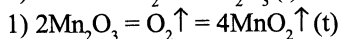
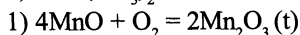
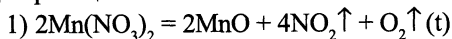
- Восстановительные свойства:



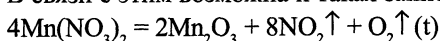
- Разложение нитрата:



Так происходит потому, что последовательно протекают следующие реакции:



В связи с этим возможна и такая запись реакции:

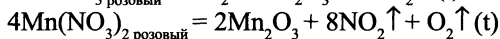
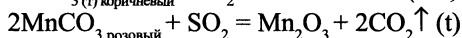
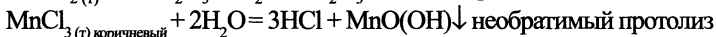
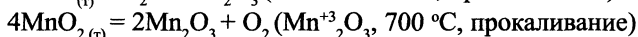
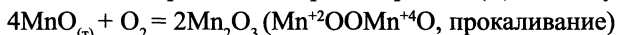


Оксид марганца (III) Mn_2O_3

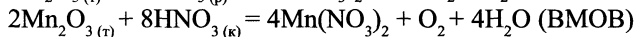
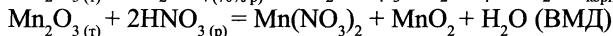
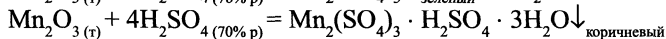
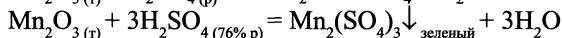
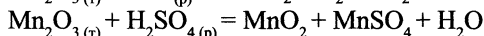
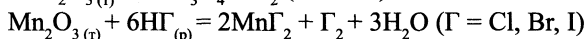
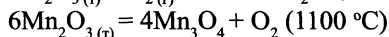
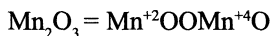
Встречается в природе в виде минерала браунита; парамагнитное красно-коричневое вещество; превращается в Mn_3O_4 нагреванием на воздухе; обладает основными свойствами; растворяется в плавиковой кислоте; неустойчив в сильно щелочной среде.

Получение

Получают окислением MnO , восстановлением MnO_2 или Mn_3O_4 , прокаливанием карбоната, нитрата марганца (II) на воздухе.

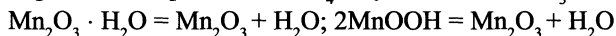


Химические свойства



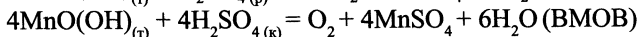
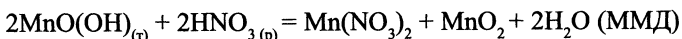
Метагидроксид марганца (III) MnO(OH)

Гидроксид марганца (III) $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или MnOOH , встречается в природе в виде минерала манганита; моноклинные серые кристаллы при нагревании разлагаются до Mn_2O_3 ; под действием разбавленных кислот диспропорционирует; получают в ходе реакции газообразного хлора или KMnO_4 и суспензии MnCO_3 в воде:



Получение



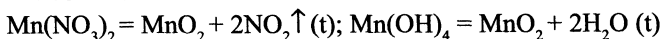
Химические свойства**Оксид марганца (IV) MnO_2**

Встречается в природе в виде минерала пиролюзита; темно-бу-
рый порошок, амфотерный оксид — кислотные и основные свойства
выражены очень слабо; обладает как окислительными, так и восста-
новительными свойствами, в кислой среде — сильный окислитель.

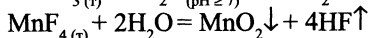
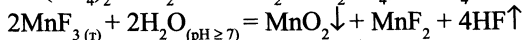
Получение

Получают прокаливанием на воздухе нитрата марганца (II),
окислением солей марганца (II) в щелочной среде хлором, бромом,
гидролизом солей марганца (IV).

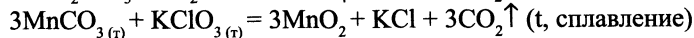
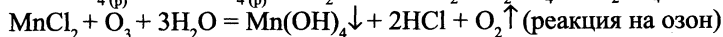
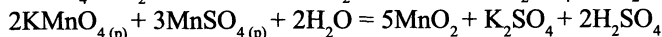
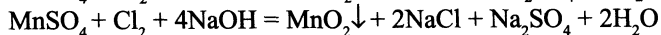
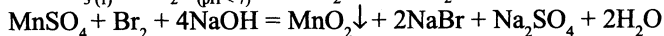
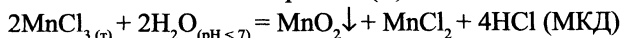
- Разложением:



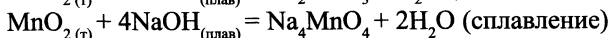
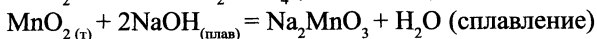
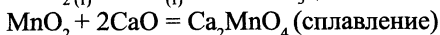
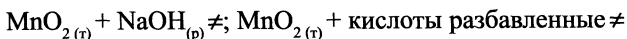
- Необратимым гидролизом:



- Окислением солей марганца (II):

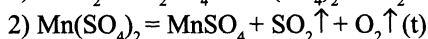
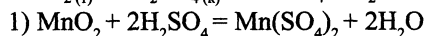
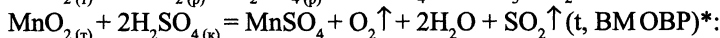
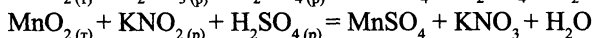
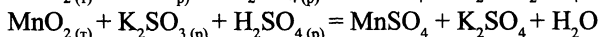
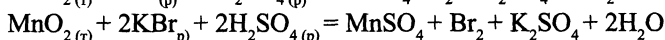
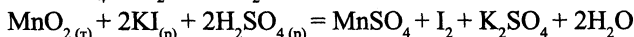
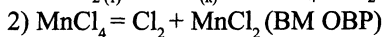
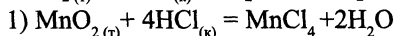
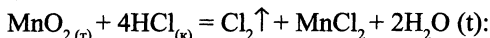
**Химические свойства**

- Кислотно-основные свойства:

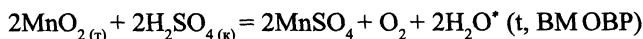


• Окислительно-восстановительные свойства:

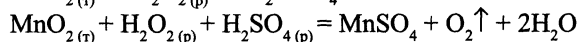
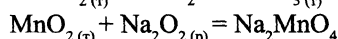
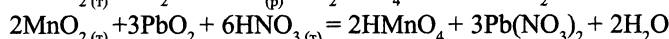
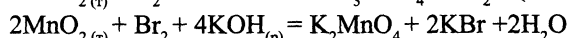
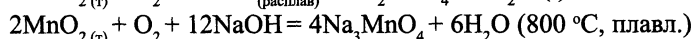
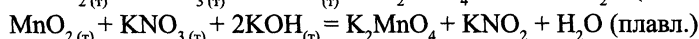
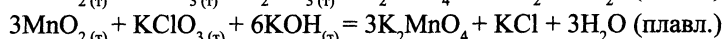
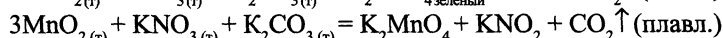
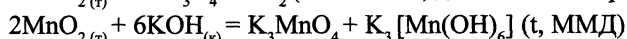
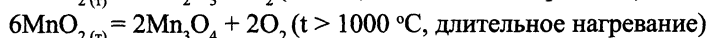
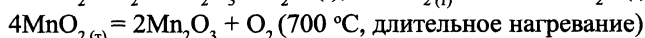
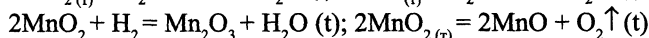
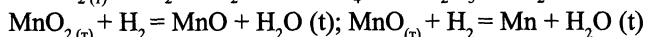
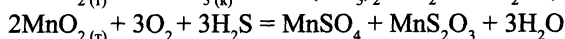
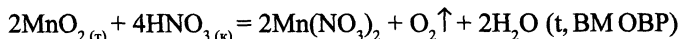
MnO_2 в кислотной среде проявляет свойства сильного окислителя. Он окисляет хлорид-ион до хлора, нитрит-ион — до нитрат-иона, йодид-ион — до йода и т.д.

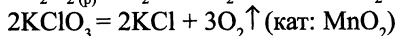
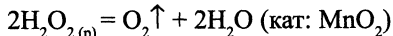


* м — в недостатке окислителя



* м — в избытке окислителя



Каталитические свойства MnO_2 

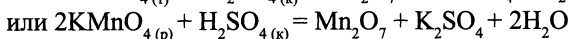
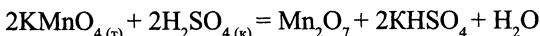
Оксид марганца (VI) MnO_3 получают в виде пурпурно-красных (фиолетовых) паров при нагревании зеленого раствора, образующегося при растворении KMnO_4 в концентрированной серной кислоте; при конденсировании пурпурно-красных паров получают темно-красную массу с характерным запахом, вызывающим кашель; при 50°C она разлагается на MnO_2 и кислород.

Оксид марганца (VII) Mn_2O_7

Mn_2O_7 — кислотный оксид, марганцовый ангидрид; зеленоватая маслянистая жидкость, $t_{\text{пл}} = 5,9^\circ\text{C}$, ниже этой температуры образуются темно-зеленые кристаллы; очень неустойчив — при нагревании взрывается; растворяется без разложения в концентрированной уксусной кислоте.

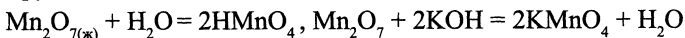
Получение

• Действием холодной концентрированной серной кислоты на перманганат:

**Химические свойства**

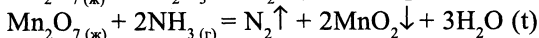
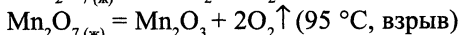
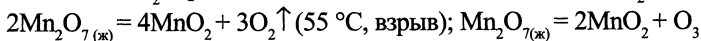
• Кислотные свойства Mn_2O_7 :

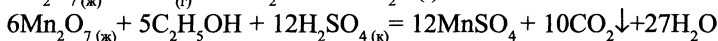
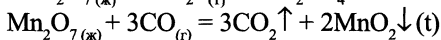
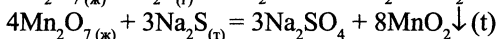
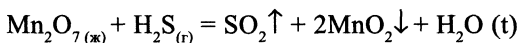
кислотный оксид (при обычных условиях жидкость), активно реагирующий с водой:



• Окислительно-восстановительные свойства:

Mn_2O_7 легко окисляет аммиак до N_2 , сероводород — до SO_2 , сульфиды — до сульфатов, монооксид углерода и органические вещества — до CO_2 , при этом сам восстанавливается до MnO_2 :

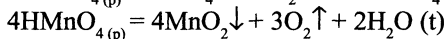
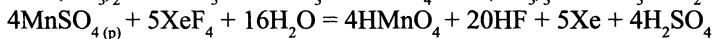
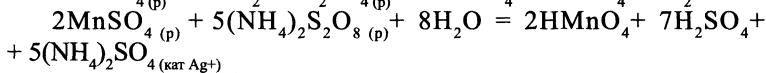
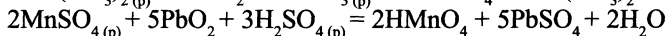
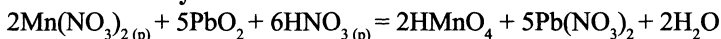




Марганцовая кислота HMnO_4

Очень сильная нестабильная кислота, раствор HMnO_4 фиолетово-красного цвета, существует только в водных растворах — максимальная концентрация 20%.

Получение и химические свойства

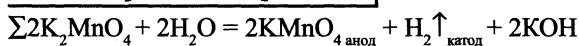
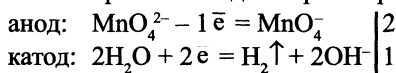


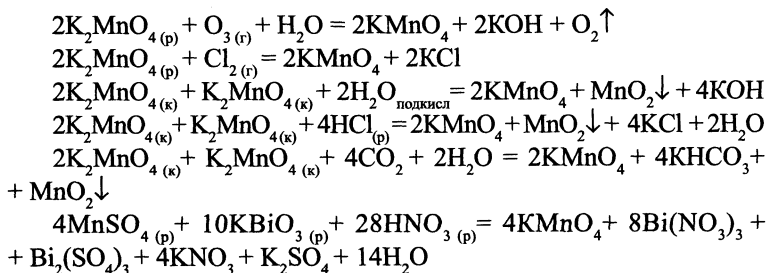
Получение и свойства перманганатов натрия и калия

В каждой домашней аптечке обязательно есть марганцовка — бытовое дезинфицирующее средство. Научное название этого соединения — перманганат калия KMnO_4 . Оно представляет собой калиевую соль сильной марганцевой кислоты HMnO_4 . KMnO_4 является сильным окислителем. На свету он окисляет даже воду с выделением кислорода. Из раствора кристаллизуются в виде темно-фиолетовых кристаллов, умеренно растворимых в воде, разбавленные растворы имеют темно-малиновый, а концентрированные растворы — фиолетовый цвет; в зависимости от pH среды перманганаты восстанавливаются по-разному.

Получение KMnO_4

• Электролизом водного раствора K_2MnO_4 :

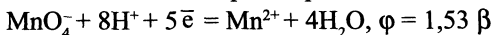




Поведение перманганат-ионов MnO_4^- в водных растворах

MnO_4^- в концентрированных растворах — фиолетовый, в разбавленных растворах — малиновый		
H^+ , кислая среда за счет H_2SO_4	H_2O , нейтральная, слабощелочная, слабокислая среды	OH^- , щелочная среда за счет NaOH , KOH
Mn^{2+} , бесцветный раствор	$\text{MnO}_2 \downarrow$, бурый осадок	MnO_4^{2-} , зеленый раствор

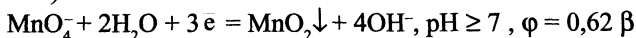
- В сильноокислых растворах:



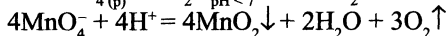
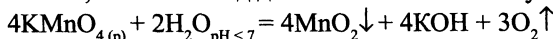
- В сильнощелочных растворах:



- В нейтральных, слабокислых или слабощелочных растворах (рН 6–8):

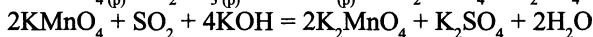
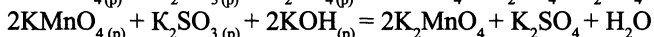
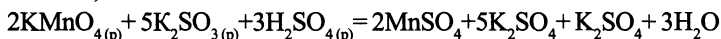
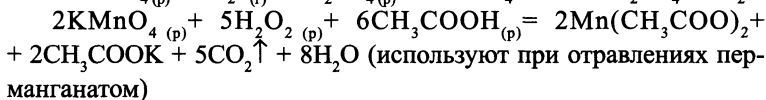
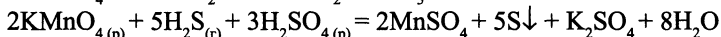
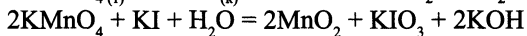
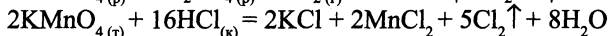
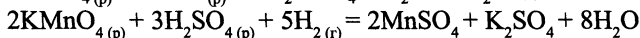
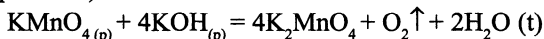
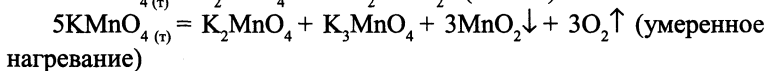
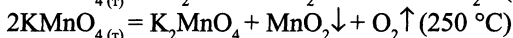
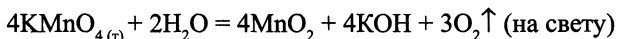


- Водные растворы перманганатов в слабокислых средах неустойчивы, особенно под действием солнечных лучей:

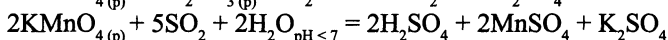
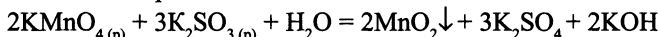


Окислительно-восстановительные свойства перманганатов

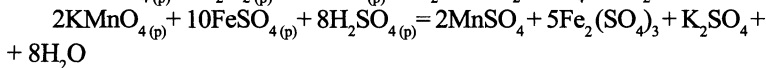
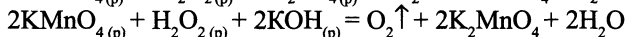
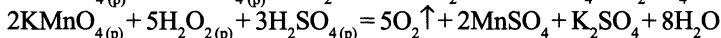
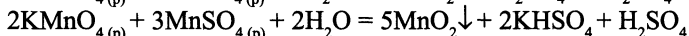
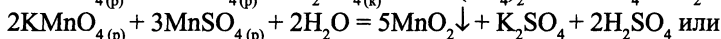
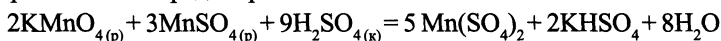
Растворив в воде несколько кристалликов KMnO_4 и подождав некоторое время, заметим, что малиновая окраска раствора через некоторое время станет более бледной, а затем и совсем исчезнет. На стенках сосуда образуется коричневый налет оксида марганца (IV):



Аммиак — слабое основание, поэтому в его водном растворе слабощелочная среда.

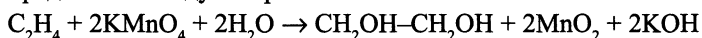


Из уравнения видно, что серная кислота в действительности в реакцию не вступает, а, наоборот, образуется, т. е. добавлена в раствор только как средообразователь.

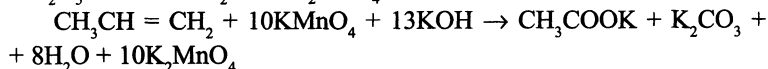
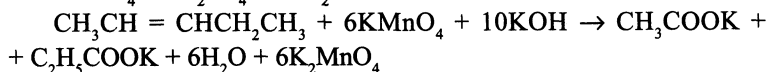
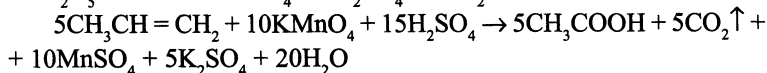
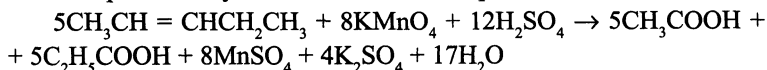


Поведение перманганатов в реакциях с органическими веществами

• Мягкое окисление алкенов в нейтральной или слабо щелочной среде и на холоду с образованием гликолей:

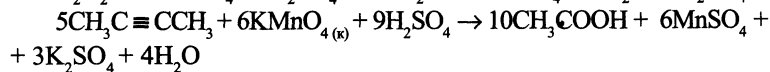
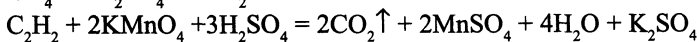
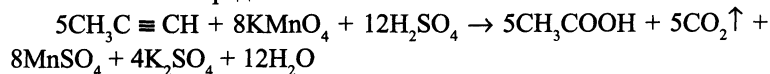


• **Жесткое окисление алкенов** при нагревании приводит к разрыву углеродной цепи по двойной связи и образованию двух кислот или кислоты и диоксида углерода в кислой среде, в сильно щелочной среде — двух солей или соли и карбоната:

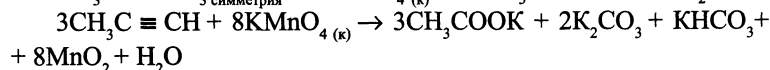
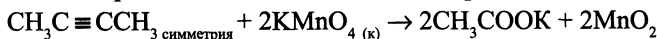


Алкины окисляются в более жестких условиях, чем алкены, поэтому у них обычно с разрыв углеродной цепи по тройной связи и образуются кислота и диоксид углерода при нагревании или соли и карбонаты в зависимости от среды раствора:

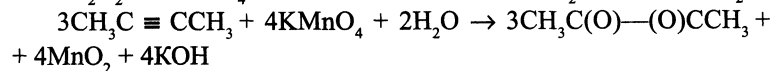
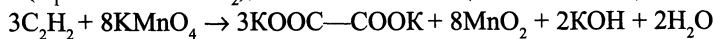
• В кислых средах:



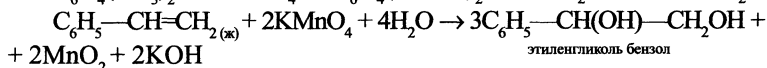
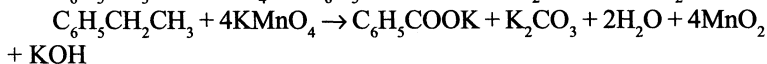
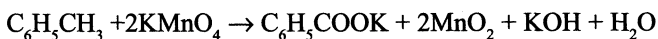
• В нейтральных или слабощелочных средах:



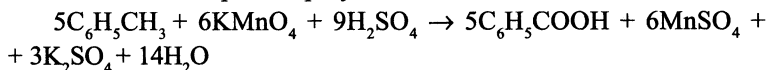
При **мягком окислении алкинов** в слабощелочной среде удастся выделить промежуточные продукты окисления. В зависимости от положения тройной связи в молекуле это или соли, или дикетоны ($\text{R}_1\text{—CO—CO—R}_2$), или альдокетоны (R—CO—CHO):



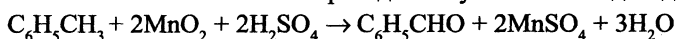
Гомологи бензола могут быть окислены раствором перманганата калия в нейтральной среде до бензоата калия при кипячении или нагревании:



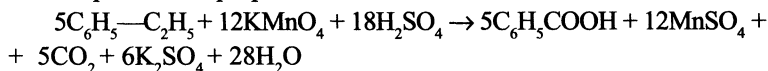
В кислотной среде образуется бензойная кислота.



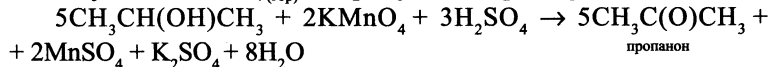
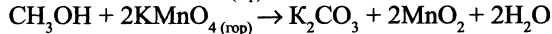
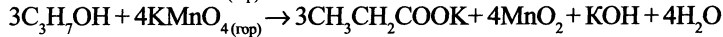
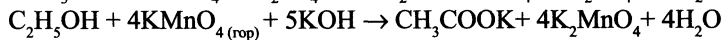
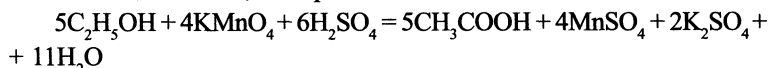
Более мягкие окислители переводят толуол в бензальдегид:



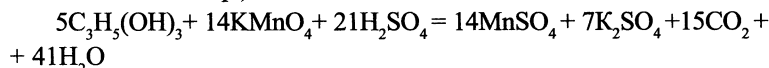
При жестком окислении в кислой среде (t) сильными окислителями происходит разрыв боковой цепи:



Первичные спирты окисляются до альдегидов, в избытке окислителя — до кислот, а вторичные — до кетонов:



Двухатомный спирт, этиленгликоль $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, при нагревании в кислой среде легко окисляется до углекислого газа и воды, иногда удается выделить и промежуточные продукты ($\text{HOCH}_2-\text{COOH}$, $\text{HOOC}-\text{COOH}$ и др.).



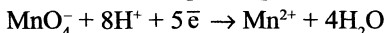
Альдегиды — сильные восстановители, поэтому легко окисляются различными окислителями до кислот или их солей. Все реакции идут при нагревании:



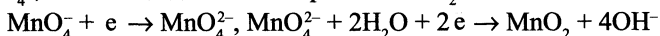
Формальдегид окисляется до углекислого газа.

Перманганатометрия

В качестве титранта используют раствор перманганата калия, окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора:

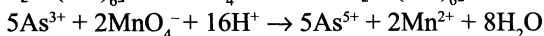
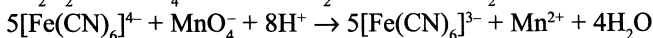
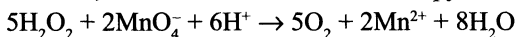


Особенностью метода является сильное влияние pH на E° системы $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+)/\text{Mn}^{2+}$. Восстановление перманганат-иона в щелочной среде протекает последовательно: сначала до манганат-иона MnO_4^{2-} , а затем до диоксида марганца MnO_2 :

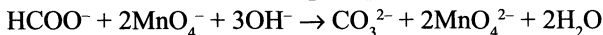


Количественно восстановление перманганата калия в щелочной среде до манганата протекает в присутствии соли бария. $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ растворим в воде, в то время как BaMnO_4 — нерастворим ($\text{IP}_{\text{BaMnO}_4} = 2,46 \cdot 10^{-10}$). Поэтому дальнейшего восстановления до MnO_2 из осадка не происходит.

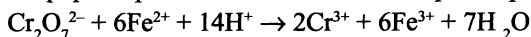
Перманганатометрию используют для определения восстановителей: оксалатов, нитритов, пероксида водорода, железа (II), ферроцианидов, мышьяковистой кислоты и других.



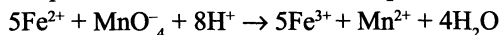
В случае замедленных реакций определение проводят способом обратного титрования избытка перманганата. Так определяют муравьиную, поли- и оксикарбоновые кислоты, альдегиды и другие органические соединения, например:



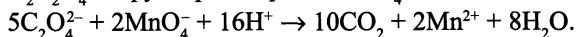
Определение окислителей. К исследуемому раствору добавляют избыток стандартного раствора восстановителя, а затем титруют его остаток раствором KMnO_4 (способ обратного титрования). Например, дихроматы, персульфаты, хлориты и другие окислители можно определять перманганатометрическим методом, подействовав сначала избытком стандартного раствора Fe^{2+} , а затем оттитровав непрореагировавшее количество Fe^{2+} раствором KMnO_4 :



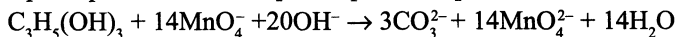
Титрование избытка ионов Fe^{2+} проводят перманганатом:



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруют раствором KMnO_4 :



При определении глицерина протекает реакция:

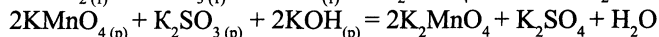
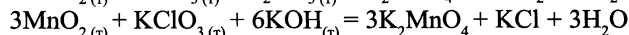
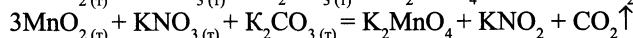
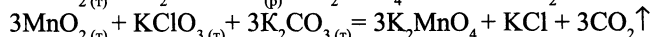
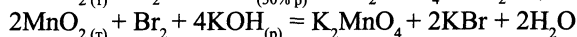
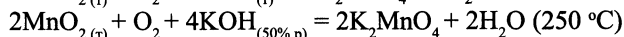
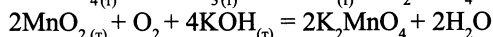
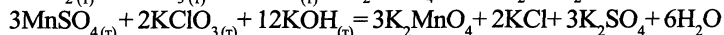
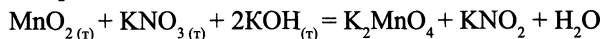


Манганаты

Манганаты образуют темно-зеленые кристаллы, такого цвета окраска раствора образуется за счет ионов MnO_4^{2-} ; на воздухе она переходит в малиновую с одновременным образованием темно-бурого осадка за счет образования ионов MnO_4^- и MnO_2 ; марганцовистая кислота H_2MnO_4 неустойчива, существует только в разбавленных растворах.

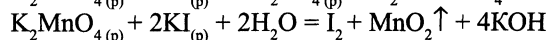
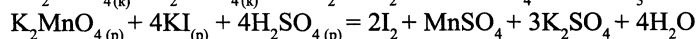
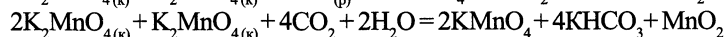
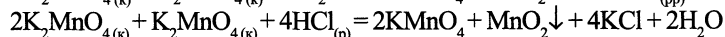
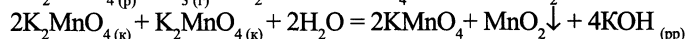
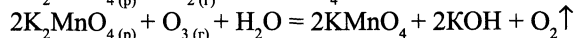
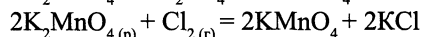
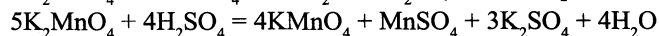
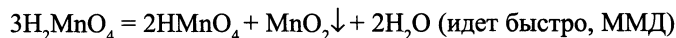
Получение

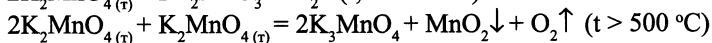
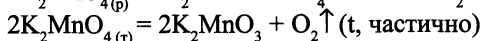
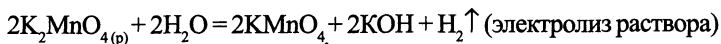
- При сплавлении или кипячении:



Химические свойства

- Окислительно-восстановительные свойства:



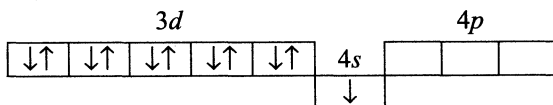


Гидролиз манганатов протекает по схеме:



16. ХИМИЯ МЕДИ, СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

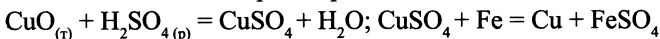
Медь — красного (в изломе розового) цвета, тягучий мягкий металл; серебро — очень мягкий тягучий металл с самой высокой тепло- и электропроводностью, золото — ярко-желтый блестящий пластичный металл; природные минералы: Cu_2S — медный блеск, Ag_2S — аргентит, Cu_2O — куприт, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — малахит, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ — азурит, CuFeS_2 — медный колчедан или халькопирит, самородное золото; d -элементы, электронные формулы: Cu: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^1$, Ag: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^1$, Au: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^1$; электронно-графическая формула меди:



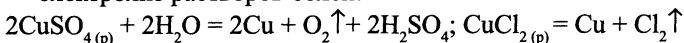
Получение меди

- В лаборатории:

— восстановление из растворов солей:

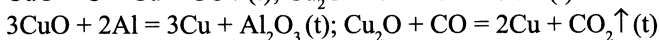
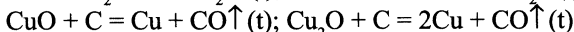
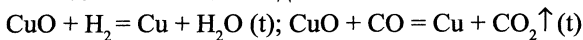


— электролиз растворов солей:

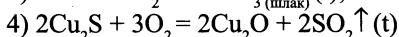
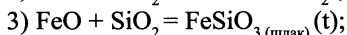
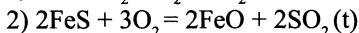
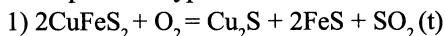


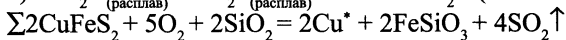
- В промышленности:

— восстановление оксидов:



— пирометаллургический способ:

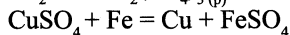
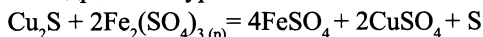




*Полученная медь используется в качестве анода при электро-
рафинировке, а в качестве катода — чистая медь, электролитом яв-
ляется раствор CuSO_4 :

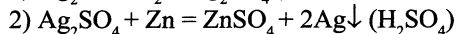
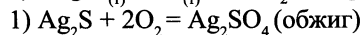
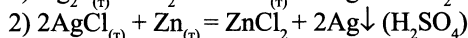
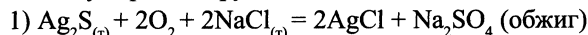


— гидрометаллургический метод:

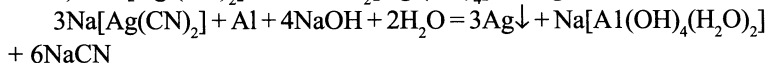
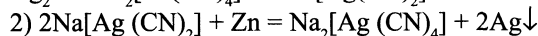
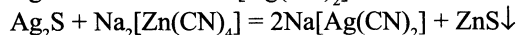
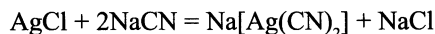
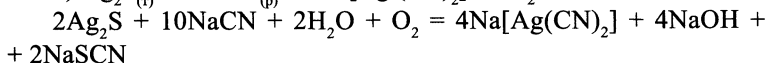
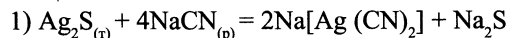


Получение серебра

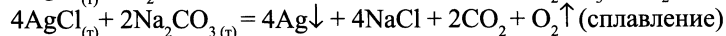
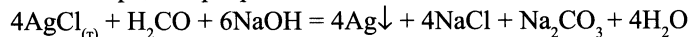
• Из сульфидных руд:



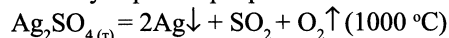
• Цианидный способ:



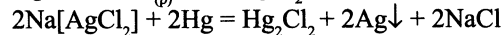
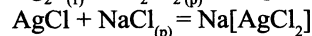
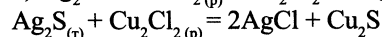
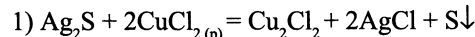
• Из хлорида серебра:

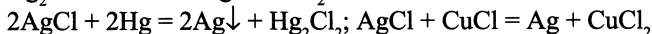
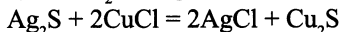
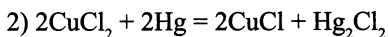


• Из сульфата серебра:

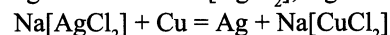
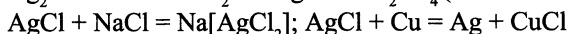


• мексиканский «холодный» способ получения Ag из Ag_2S :

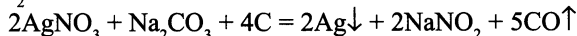
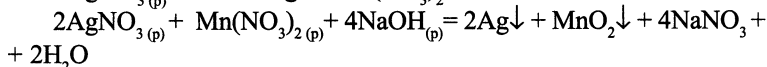
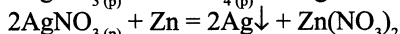
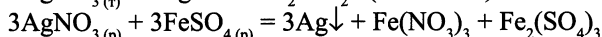
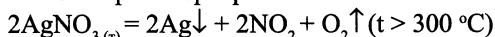




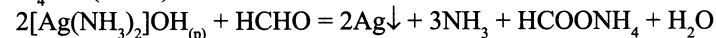
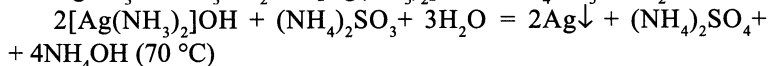
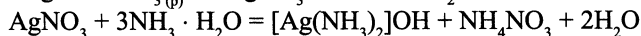
• Из сульфида серебра:



• Из нитрата серебра:

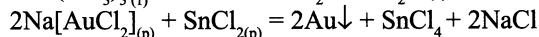
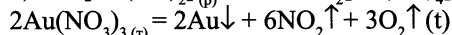
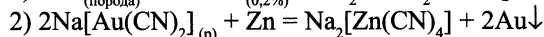
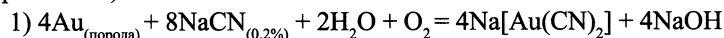


• Химическое рафинирование серебра:

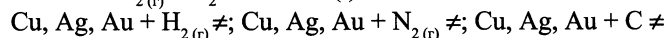
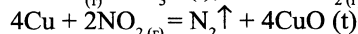
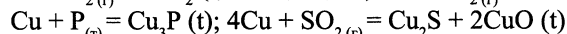
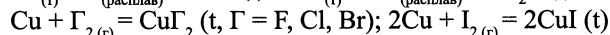
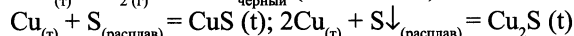
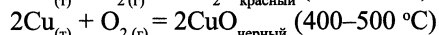
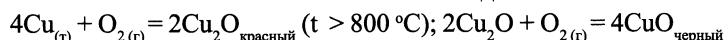


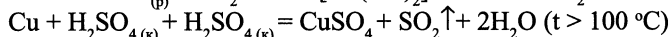
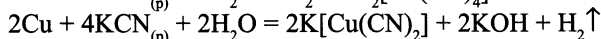
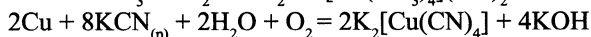
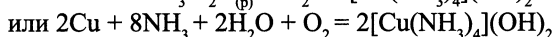
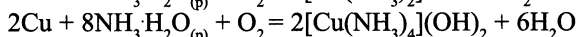
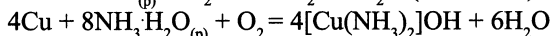
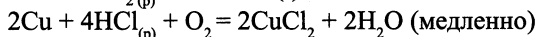
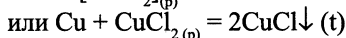
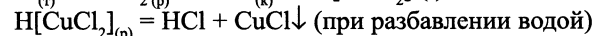
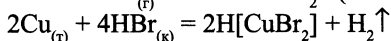
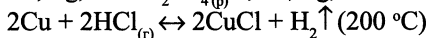
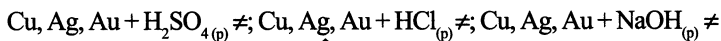
Получение золота

• Цианидное выщелачивание (предложен русским инженером Багратионом):

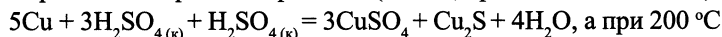


Химические свойства меди

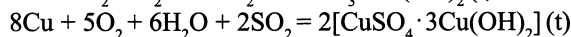
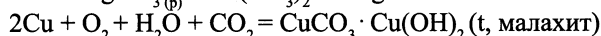
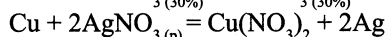
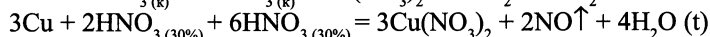
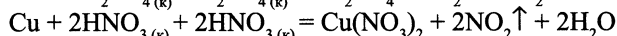
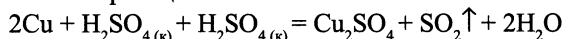




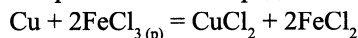
Параллельно протекает реакция (100°C , при $\text{t} > 250^\circ \text{C}$ не идет):



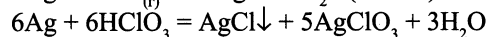
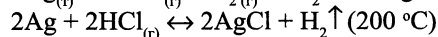
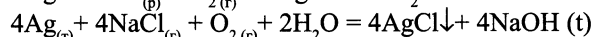
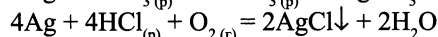
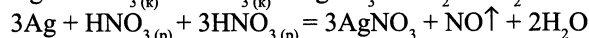
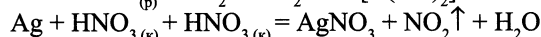
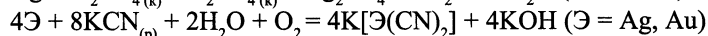
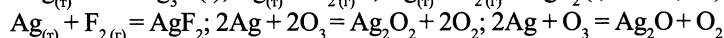
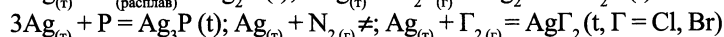
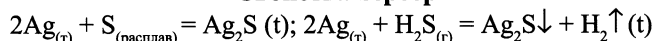
имеет место реакция:

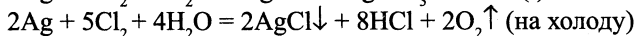


• Травление плат в радиотехнике:

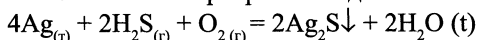


Свойства серебра

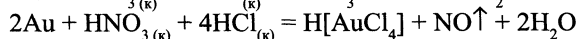
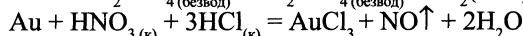
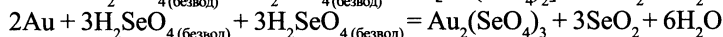
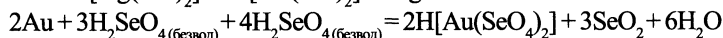
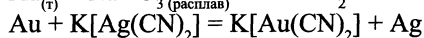
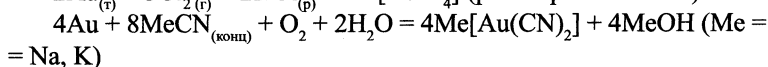
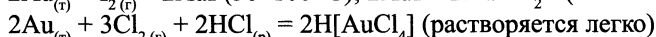
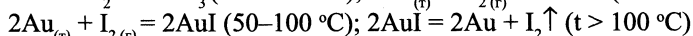
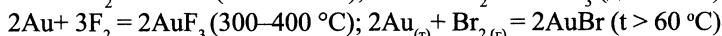
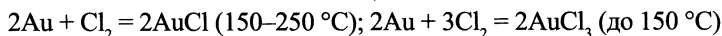




• Потемнение серебряных изделий:



Свойства золота

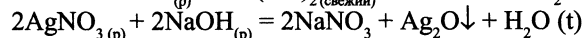
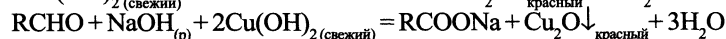
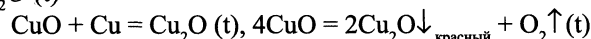
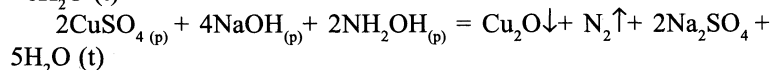
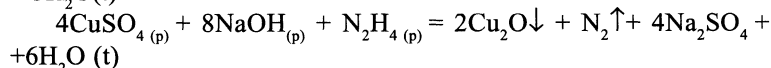
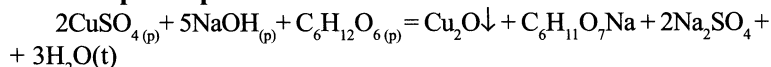


Оксиды

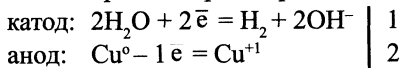
Cu_2O — красный, Ag_2O — темно-бурый, Au_2O — серо-фиолетовый, основные свойства преобладают, в воде не растворяются, при суспензировании Ag_2O в воде создается щелочная среда; MeOH — основания средней силы; CuO — черный основной оксид, Au_2O_3 — темно-коричневый амфотерный оксид.

Получение оксидов меди (I), серебра (I) и золота (I)

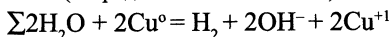
• из растворов солей:



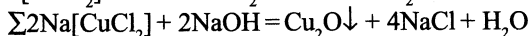
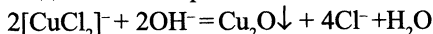
- Электролизом раствора NaCl с медным анодом:



(хлорид-ионы не окисляются)

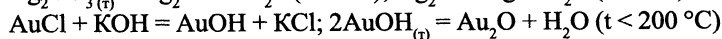
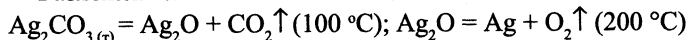


— далее в электролите: $2\text{Cu}^{+1} + 4\text{Cl}^- = 2[\text{CuCl}_2]^-$



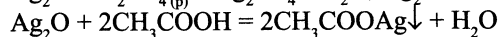
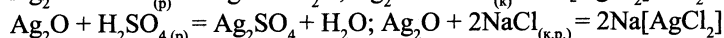
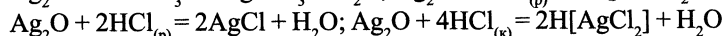
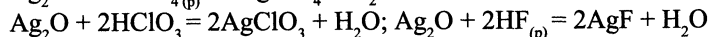
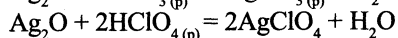
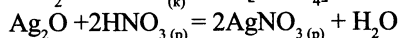
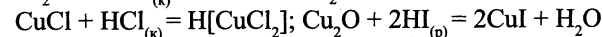
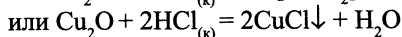
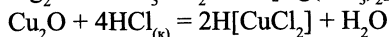
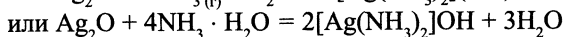
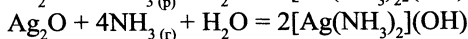
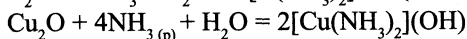
Окончательно получим: $2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\uparrow$

- Разложением:

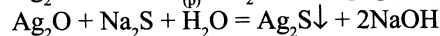
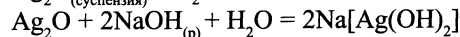
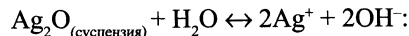


Свойства оксидов меди (I) и серебра (I)

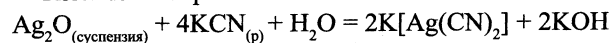
- Кислотно-основные свойства:



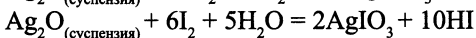
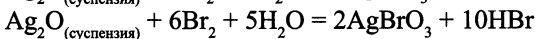
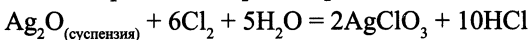
Получение щелочей



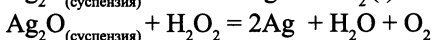
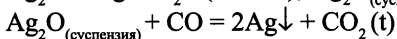
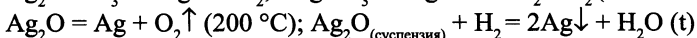
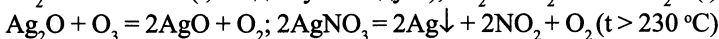
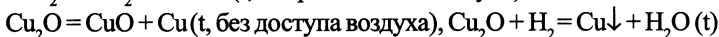
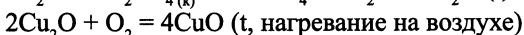
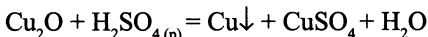
- Комплексообразование:



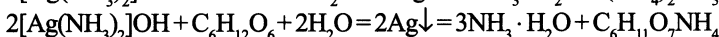
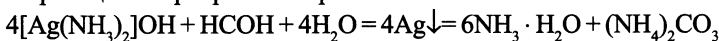
- Растворение в хлорной, бромной и йодной воде:



- Окислительно-восстановительные свойства:

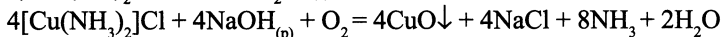
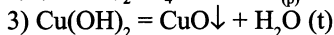
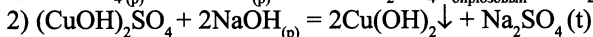
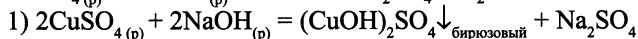
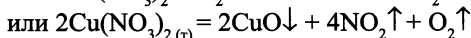
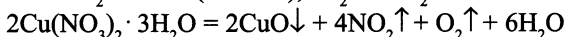
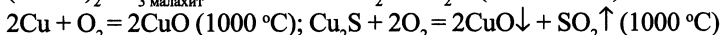
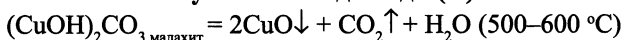


— реакция «серебряного зеркала»:



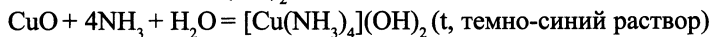
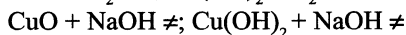
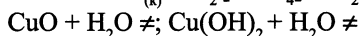
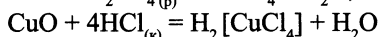
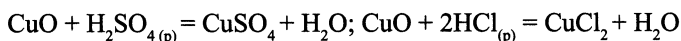
Оксиды ЭО

Получение оксида меди (II) CuO

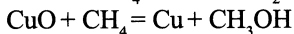
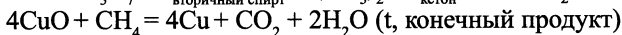
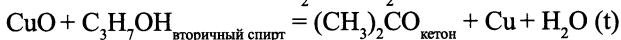
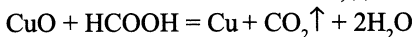
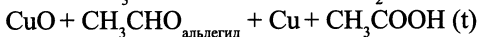
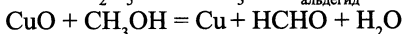
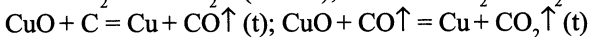
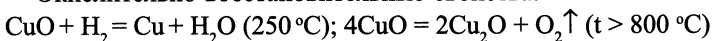


Химические свойства оксида меди (II) CuO

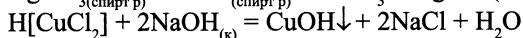
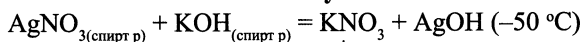
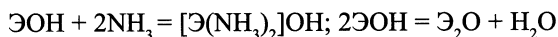
- Кислотно-основные свойства:



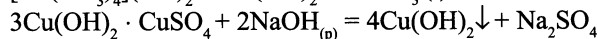
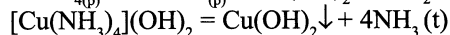
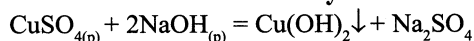
• Окислительно-восстановительные свойства:

**Гидроксиды ЭОН**

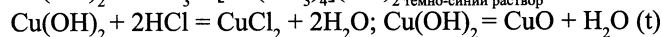
CuOH — слабое основание, осаждается в виде желтого осадка;
 AgOH — сильное основание, образует бесцветный раствор, существует только в растворе.

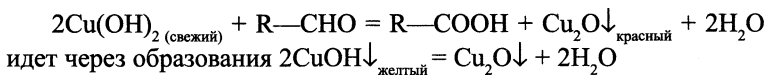
Получение**Химические свойства****Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$**

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ — плохо растворимый в воде основной гидроксид, вещество синего цвета, проявляет окислительные свойства.

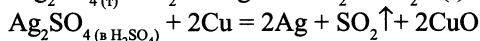
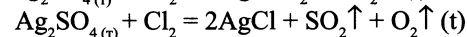
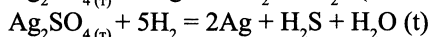
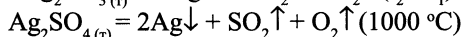
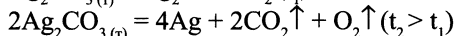
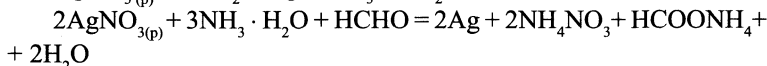
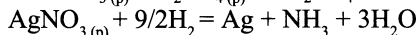
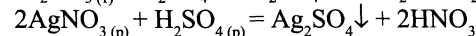
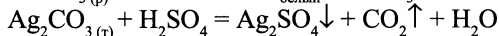
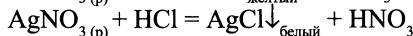
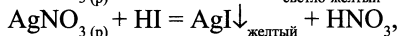
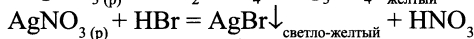
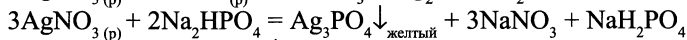
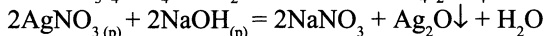
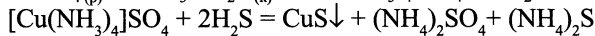
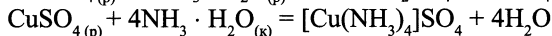
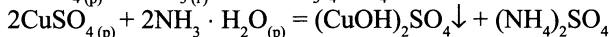
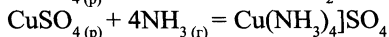
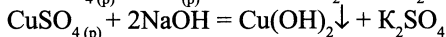
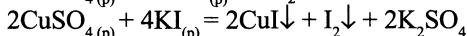
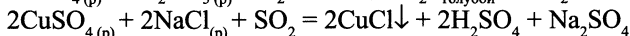
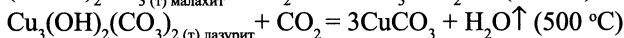
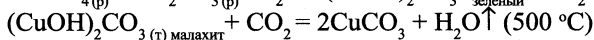
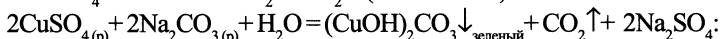
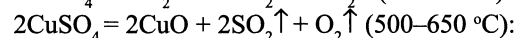
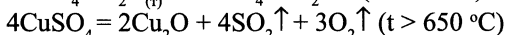
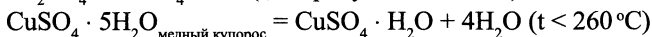
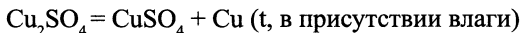
Получение**Химические свойства**

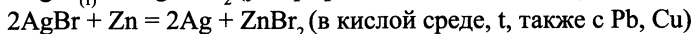
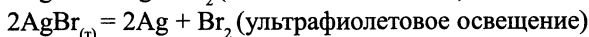
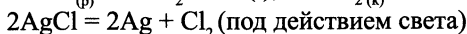
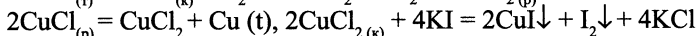
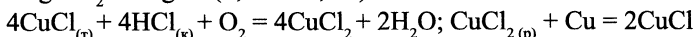
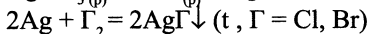
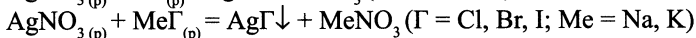
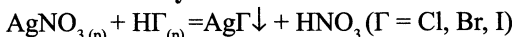
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}_{(\text{р})} \neq$ нет реакции в разбавленных растворах



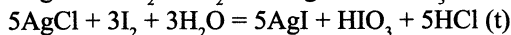


Кислородсодержащие соли

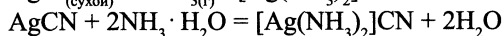
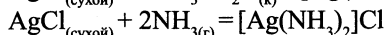
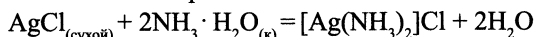
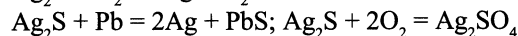
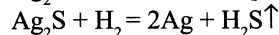
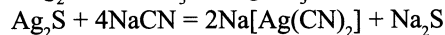
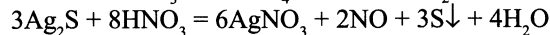
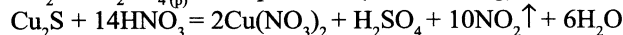
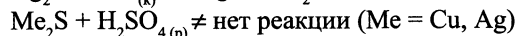
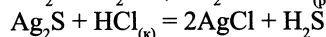
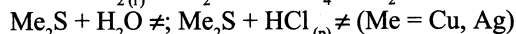
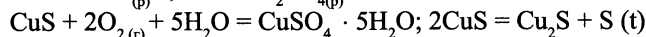
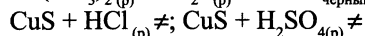
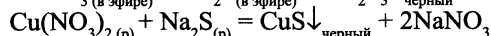
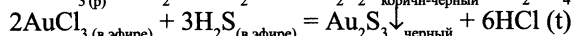
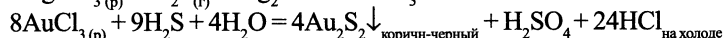
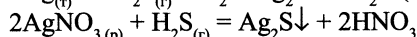
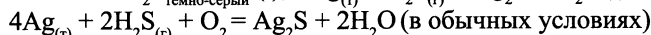
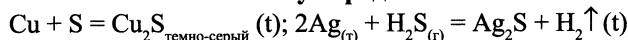


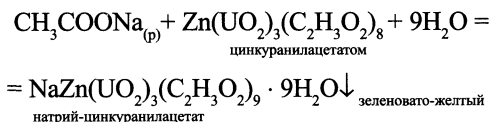
Получение и свойства галогенидов

• Растворение в хлорной, бромной и йодной воде:



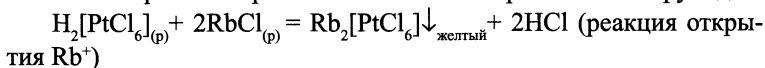
• Комплексообразование:

**Сульфиды**

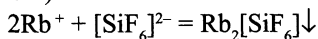
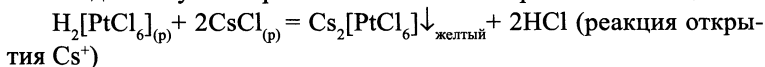


Реакции катионов Rb⁺ и Cs⁺

Темно-красное окрашивание пламени горелки солями рубидия.



Бледно-голубое окрашивание пламени горелки солями цезия.



Реакции катиона NH₄⁺ и аммиака



- характерный запах аммиака;
- посинение влажной лакмусовой бумаги в атмосфере аммиака;
- почернение в атмосфере аммиака фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли ртути (I);
- почернение в атмосфере аммиака бумажки, смоченной в растворе соли ртути (I) Hg₂⁺:



бумажка чернеет из-за выделения мелкодисперсной ртути.

- Реактив Несслера K₂[HgI₄] образует красно-бурый осадок:

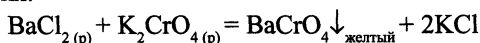
$$\text{NH}_4\text{Cl}_{(p)} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 2\text{KOH}_{(p)} = [(\text{NHg})_2\text{NH}_2] \downarrow + 5\text{KI} + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$
или
$$\text{NH}_4\text{Cl}_{(p)} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH}_{(p)} = [\text{OHg}_2\text{NH}_2] \downarrow + 7\text{KI} + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$$
или
$$2\text{K}_2[\text{HgI}_4]_{(p)} + 3\text{KOH}_{(p)} + \text{NH}_3 = [\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 7\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Реакция аммиака с хлороводородом («дым» без огня):

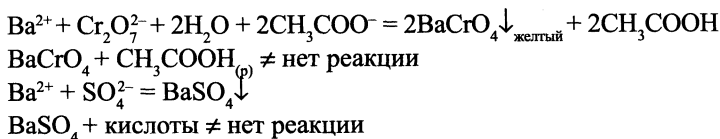


Качественные реакции на катионы щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) и катион Mg²⁺

- Реакции катиона Ba²⁺

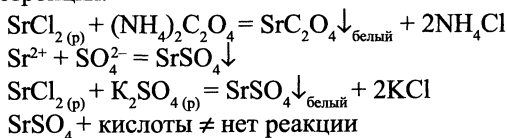
Окрашивание пламени горелки в желто-зеленый цвет солями бария.





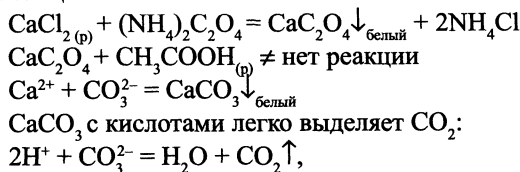
Реакция катиона Sr^{2+}

Окрашивание пламени горелки в карминово-красный цвет солями стронция.

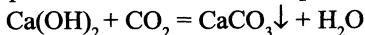


Реакции катиона Ca^{2+}

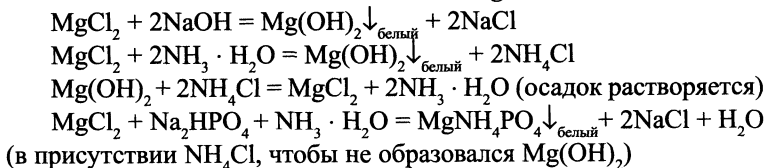
Окрашивание пламени горелки в кирпично-красный цвет солями кальция.



который дает белый осадок в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

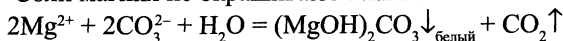


Реакции катиона Mg^{2+}

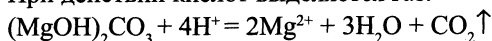


Оксихинолин (при $\text{pH} = 10-12$) с Mg^{2+} дает зеленовато-желтый кристаллический осадок; Магнезон-I или магнезон-II в отсутствие NH_4^+ дают синее окрашивание.

Соли магния не окрашивают пламя.

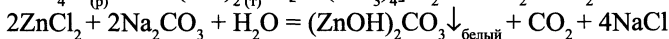
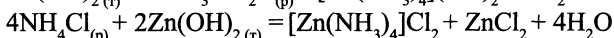
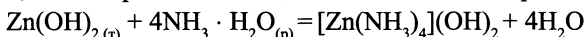


При действии кислот выделяется газ:

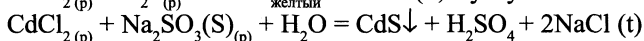
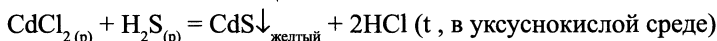


Качественные реакции на катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} **Реакции катиона Zn^{2+}**

$ZnCl_2 + 2NH_3(r) + 2H_2O = Zn(OH)_2 \downarrow_{\text{белый}} + 2NH_4Cl$, в избытке аммиака, или хлорида аммония, или щелочи осадок растворяется:

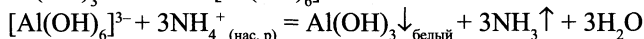
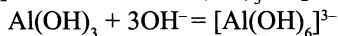


$ZnSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn[Fe(CN)_6] \downarrow_{\text{белый}} + K_2SO_4$, реакцию проводят в кислой среде, так как в щелочной среде осадок растворяется.

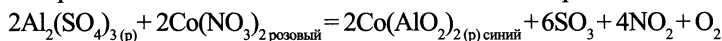
Реакции катиона Cd^{2+} **Реакции катиона Al^{3+}**

- Осаждение гидроксида алюминия:

$AlCl_3(p) + 3NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 \downarrow_{\text{белый}} + 3NH_4Cl$ (в отличие от гидроксида цинка $Al(OH)_3$ не растворяется в $NH_3 \cdot H_2O$)



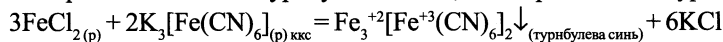
- Прокаливание с солью кобальта дает синее окрашивание:



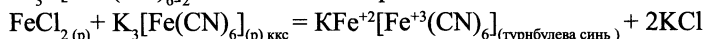
- Оксихинолин с солями алюминия образует желтый осадок.
- Ализарин, хинализарин или алюминон образуют с солями алюминия красные осадки.

Реакции катиона Fe^{2+}

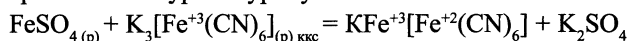
- Образование осадка турнбулевой сини, или берлинской лазури:



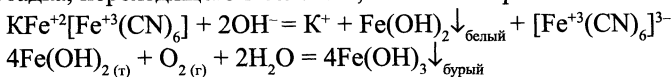
$Fe_3^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6]_{6-2}$ + кислота $\neq$ нет реакции



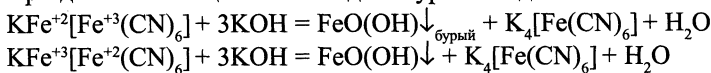
Это растворимая коллоидная форма или с учетом идентичности берлинской лазури и турнбулевой сини:



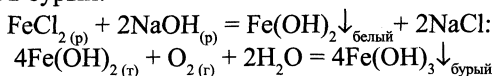
Турнбулева синь разрушается щелочами с образованием белого осадка, переходящего в зеленый, а затем в коричневый:



При добавлении щелочи выпадает бурый осадок:



• Образование белого осадка, переходящего в зеленый, а затем в бурый:

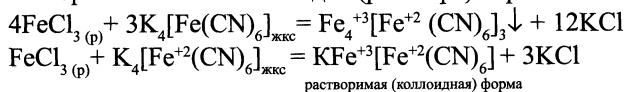


Fe^{2+} + диметилглиоксим $\rightarrow$ внутрикомплексная соль карминово-красного цвета.

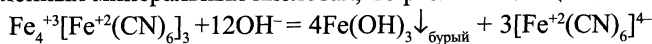
Fe^{2+} + дипиридил в кислой среде $\rightarrow$ комплексная соль красного цвета.

Качественные реакции катиона Fe^{3+}

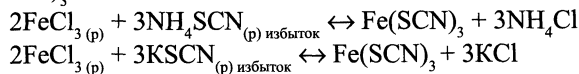
• Образование синего осадка (раствора) берлинской лазури:



Берлинская лазурь (как и турнбулева синь) нерастворима в разбавленных минеральных кислотах, но разлагается щелочами:

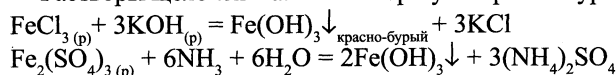


• Тиоцианаты (роданиды) образуют кроваво-красный раствор $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:

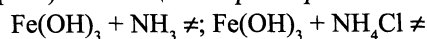


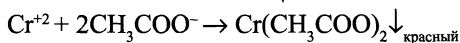
Реакции проводят в кислой среде для предотвращения образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

• Растворы щелочей и аммиака образуют красно-бурый осадок:

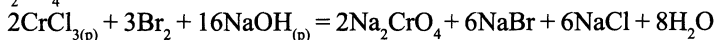
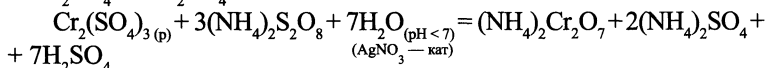
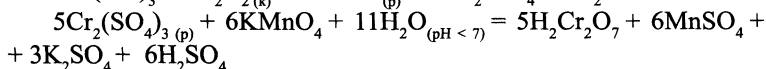
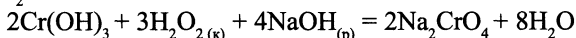
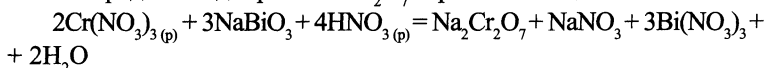


Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворим в кислотах, но нерастворим в разбавленных щелочах в обычных условиях (в отличие от гидроксидов алюминия и хрома). В насыщенных растворах аммиака и хлорида аммония:

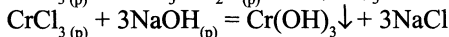
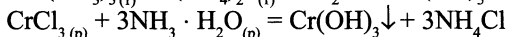
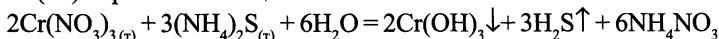


Реакция катиона Cr^{+2} **Реакции катиона Cr^{+3}**

• Окислители превращают зеленые или фиолетовые соединения хрома (III) в щелочной среде в хроматы CrO_4^{2-} желтого цвета, а в кислой среде — в дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранжевого цвета:



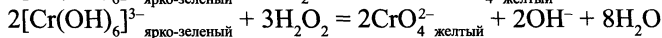
• Из солей хрома (III) в щелочной среде осаждается гидроксид хрома (III) серо-зеленого цвета:



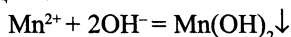
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется в растворах кислот, с трудом — в избытке щелочей, частично — в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (уравнения реакций смотрите выше):



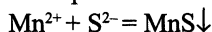
Ярко-зеленый раствор $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ при добавлении окислителя (хлорная или бромная вода, пероксид водорода) в щелочной среде становится желтым из-за образования хромат-иона CrO_4^{2-} :

**Реакции катиона Mn^{2+}**

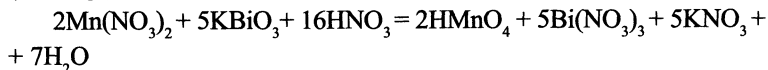
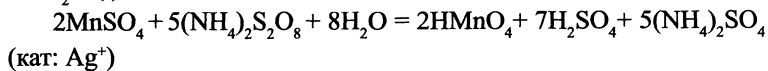
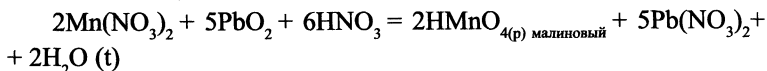
• Образование белого осадка, переходящего в осадок телесного цвета:



• Образование светло-розового осадка (телесный цвет):

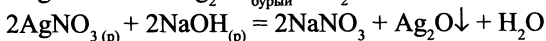
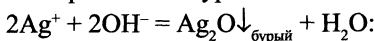


• Окислители переводят светло-розовый цвет растворов солей в малиновый:

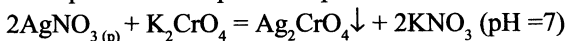


Реакции катиона Ag^+

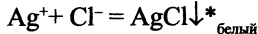
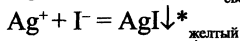
• Образование бурого осадка:



• Образование кирпично-красного осадка:



• Образование нерастворимых галогенидов:



Под действием света галогениды разлагаются на серебро и соответствующий галоген, что также помогает их идентифицировать.

* AgCl растворим в аммиаке:

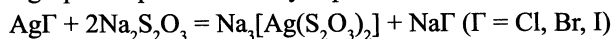


но нерастворим в HNO_3 , при подкислении аммиачного раствора HNO_3 выпадает белый осадок AgCl .

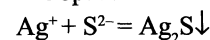
* AgBr нерастворим в HNO_3 и в концентрированном аммиачном растворе, темнеет на воздухе.

* AgI нерастворим в HNO_3 и в концентрированном аммиачном растворе, темнеет на воздухе.

AgI растворяется в тиосульфате:



• Образование черного сульфида:



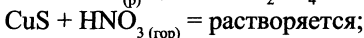
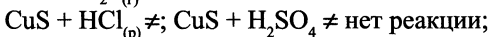
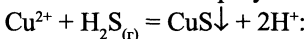
Ag_2S устойчив к разбавленным растворам HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH , но при кипячении растворяется в $\text{HNO}_{3(\text{к})}$.

Реакции катионов Cu^{2+}

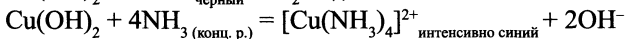
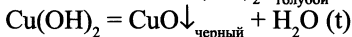
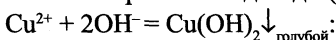
• Растворы солей Cu^{2+} окрашены в голубой цвет, так как гидратированные ионы $\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют голубую окраску;

• катионы Cu^{2+} окрашивают пламя в зеленый цвет;

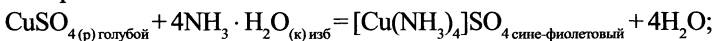
• катионы Cu^{2+} образуют черный осадок:



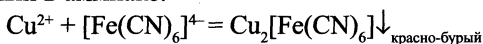
• из раствора соли Cu^{2+} выпадает голубой осадок, растворимый в аммиаке с образованием синего раствора, и образующий при разложении черный оксид меди (II):



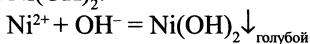
• соли меди (II) растворяются в аммиаке с образованием синего раствора:



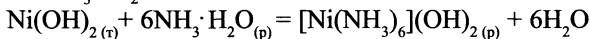
• $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с раствором соли меди (II) красно-бурый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах, но растворимый в аммиаке:

**Реакции катиона Ni^{2+}**

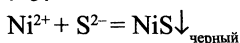
• Гидроксид натрия образует бледно-зеленый студенистый осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Осадок нерастворим в избытке щелочи, но растворим в кислотах и в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



• Сероводород не осаждает сульфид никеля NiS из сильно-кислых растворов солей, черный осадок NiS образуется только при pH 4–5:

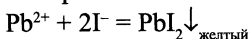


Осадок NiS растворим в кислотах и в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но нерастворим в избытке щелочи.

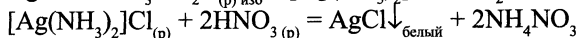
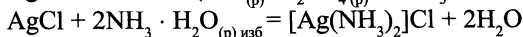
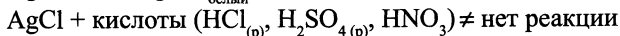
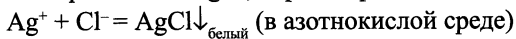
• Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует красно-фиолетовый осадок.

Реакции катиона Pb^{2+}

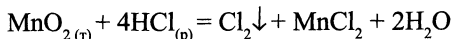
- образование желтого осадка:

**17.2. Качественные реакции анионов****Реакции хлорид-иона Cl^{-}**

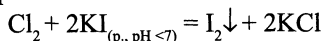
- Образование $AgCl$, нерастворимого в воде и кислотах:



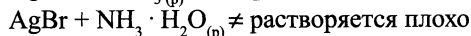
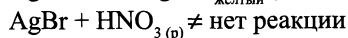
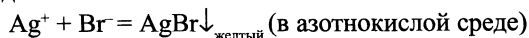
- Выделение зеленовато-желтого газа с острым удушающим запахом:



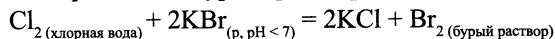
- Посинение фильтровальной бумаги, смоченной раствором KI и крахмалом:

**Реакции бромид-иона Br^{-}**

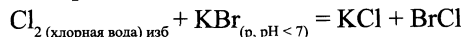
- Образование нерастворимого в азотной кислоте желтого осадка:



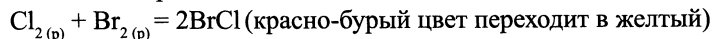
- Образование бурого раствора:



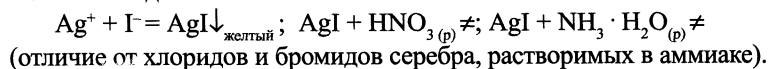
- Образование лимонно-желтого раствора:



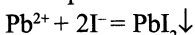
имеет место реакция:

**Реакции йодид-иона I^{-}**

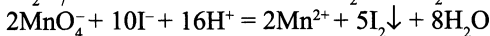
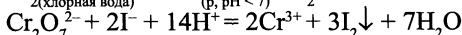
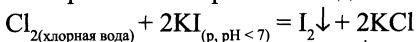
- Образование нерастворимого в азотной кислоте и аммиаке желтого осадка:



- Образование золотистого осадка:

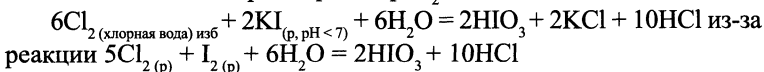


- Окрашивание крахмала йодом:



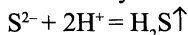
Крахмал окрашивается йодом в синий цвет, а бензол образует фиолетовый осадок.

- Фиолетовая окраска раствора I_2 исчезает:



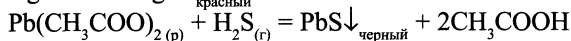
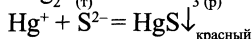
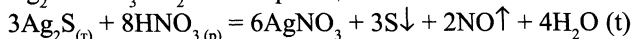
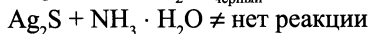
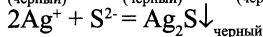
Реакции сульфид-иона S^{2-}

- Запах тухлых яиц:

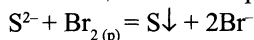


- Образование нерастворимых сульфидов (ZnS (белый), CdS (желтый),

CuS (черный), PbS (черный), NiS (черный), HgS (красный) и др.):

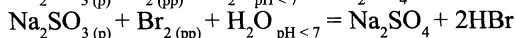
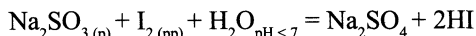


- Обесцвечивание бромной воды:

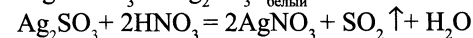
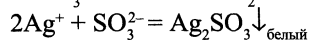
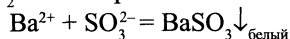


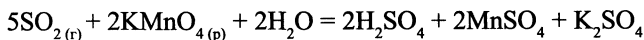
Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

- Йодная и бромная вода или раствор перманганата калия обесцвечиваются:

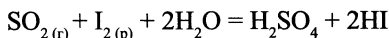


- Разбавленные минеральные кислоты выделяют из сульфитов сернистый газ SO_2 , который обесцвечивает раствор KMnO_4 или йода (SO_2 — газ с резким запахом зажженной спички):

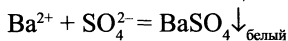




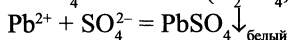
• Обесцвечивание йода:



Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

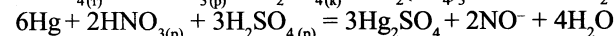
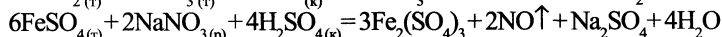
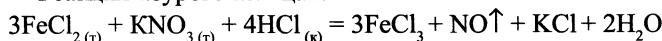


BaSO_4 + кислоты (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) ≠ нет реакции

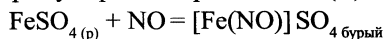


Реакции нитрат-иона NO_3^-

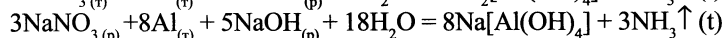
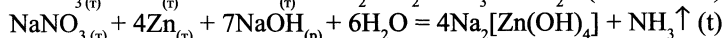
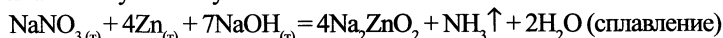
• Реакция «бурого кольца»:



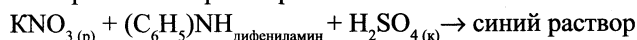
Затем идет реакция «бурого кольца» с образованием бурого раствора сульфата нитрозожелеза (II):



• Образование аммиака с резким запахом, в котором синее влажная лакмусовая бумажка:



• Окрашивание раствора:

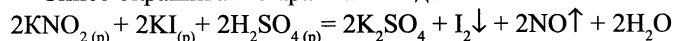


• выделение бурого газа:

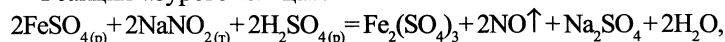


Реакции нитрит-иона NO_2^-

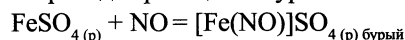
• Синее окрашивание крахмала йодом:



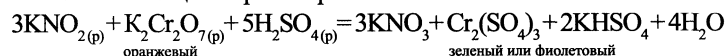
• Реакция «бурого кольца»:

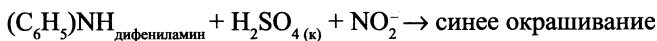


затем проводят реакцию «бурого кольца»:



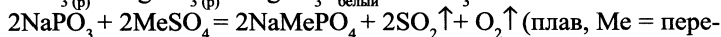
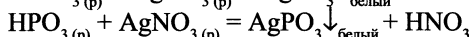
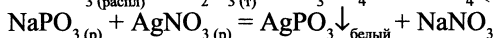
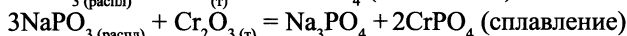
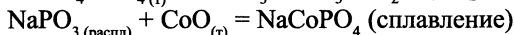
• Изменение цвета раствора:





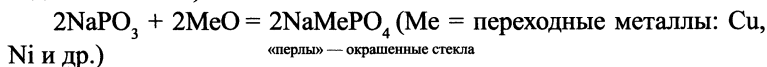
Реакции для нитрат-ионов NO_3^- характерны и для нитрит-ионов NO_2^- .

Реакции метафосфат-иона



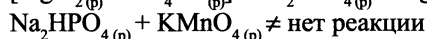
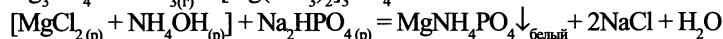
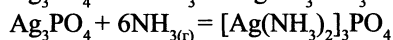
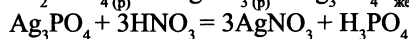
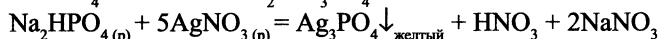
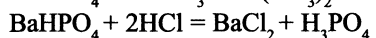
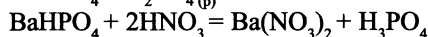
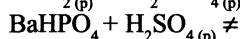
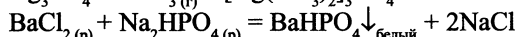
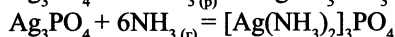
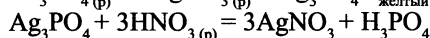
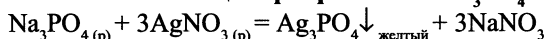
ходные металлы)

«перлы» — окрашенные стекла

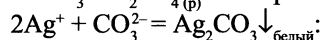
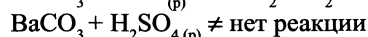
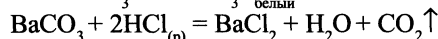
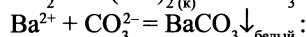
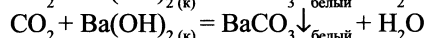
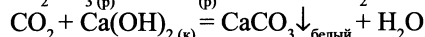
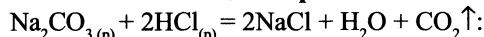


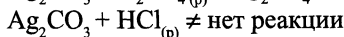
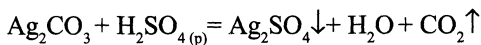
«перлы» — окрашенные стекла

Реакции фосфат-иона и H_3PO_4



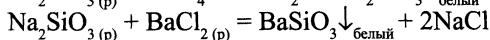
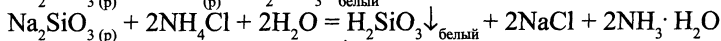
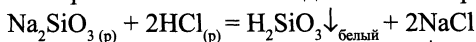
Реакции карбонат-ионов CO_3^{2-}





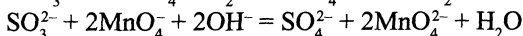
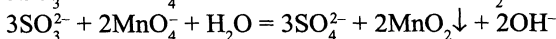
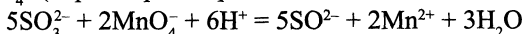
Реакции силикат-иона SiO_3^{2-}

Минеральные кислоты выделяют гель кремниевой кислоты:



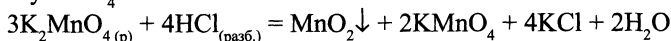
Реакции перманганат-иона MnO_4^-

Перманганат-анион «выдает» темно-фиолетовая окраска раствора: в кислой среде он восстанавливается до Mn^{2+} , фиолетовая окраска исчезает; в нейтральной — до Mn^{+4} , окраска исчезает и выпадает бурый осадок диоксида марганца MnO_2 ; в щелочной — до MnO_4^{2-} (окраска раствора изменяется на темно-зеленый):



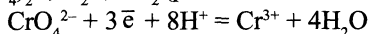
Реакция на манганат-ион MnO_4^{2-}

При подкислении раствора манганата темно-зеленая окраска изменяется на темно-фиолетовую, соответствующую перманганат-аниону MnO_4^- :



Реакции ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

• Восстановлением хроматов и дихроматов растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S , SO_2 (реакции см. выше):



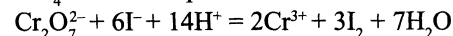
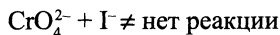
желтый

зеленый, фиолетовый или синий



оранжевый

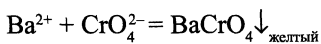
зеленый, фиолетовый



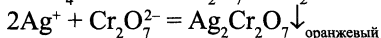
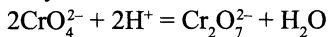
оранжевый

зеленый, фиолетовый

Выпадение желтого осадка, нерастворимого в уксусной кислоте, но растворимого в HCl :

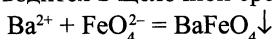


Растворы хроматов окрашены в желтый цвет. При подкислении раствора цвет изменится на оранжевый, отвечающий дихромат-иону:

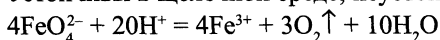


Реакции феррат-иона FeO_4^{2-}

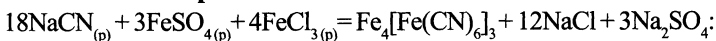
Осаждение из раствора феррата бария красного цвета (реакция проводится в щелочной среде):



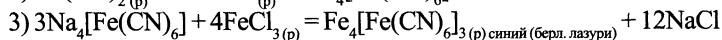
Устойчивы в щелочной среде, неустойчивы в кислой:



Открытие синильной кислоты



1) $2\text{NaCN}_{(p)} + \text{FeSO}_{4(p)} = \text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (подкисляют соляной кислотой)



17.3. Качественные реакции газов

Реакция на водород H_2

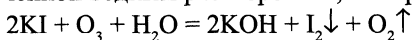
«Лающий» хлопок при поднесении горячей лучинки к источнику водорода.

Реакция на кислород O_2

Яркое загорание тлеющей лучинки в атмосфере кислорода.

Реакция на озон O_3

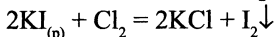
Реакция обнаружения озона в воздухе по посинению бумажки, смоченной водным раствором KI , и в присутствии крахмала:



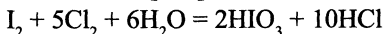
В отличие от озона, кислород в данную реакцию не вступает.

Реакция на хлор Cl₂

Хлор — газ желто-зеленого цвета с очень неприятным запахом. Хлор обнаруживают по посинению бумаги, смоченной водным раствором KI, и в присутствии крахмала в среде выделяющегося хлора. При взаимодействии недостатка хлора с растворами йодидов в осадок выпадает элементарный йод I₂:



Избыток хлора приводит к окислению образовавшегося йода:

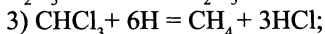
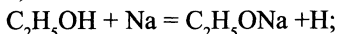


и синяя окраска исчезает.

Открытие галогенов в органических соединениях

1) исходное вещество растворяют в спирте;

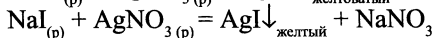
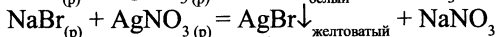
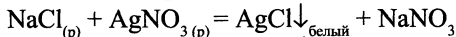
2) добавляют металлический натрий:



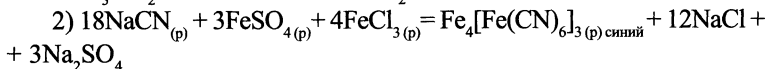
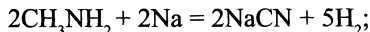
в спирте плохо растворим

5) осадок разбавляют водой и подкисляют азотной кислотой,

6) добавляют раствор нитрата серебра:

**Открытие азота в органических соединениях**

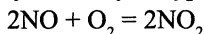
1) азотсодержащее вещество сплавляют с металлическим натрием:

**Реакция на азот N₂**

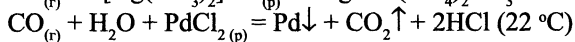
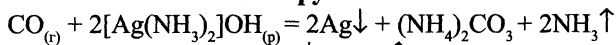
Тушение горящей лучинки в атмосфере азота.

Реакция на оксид азота (II) NO

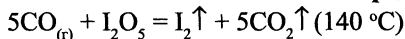
Оксид азота (II) очень чувствителен к кислороду воздуха, поэтому на воздухе буреет, окисляясь до оксида азота (IV) NO₂:



Обнаружение CO

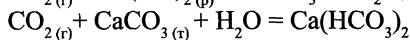
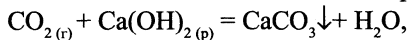


Количественное определение CO



Качественные реакции обнаружения CO₂

- Тушение тлеющей лучинки в атмосфере углекислого газа.
- Выпадение белого осадка и его растворение в избытке CO₂:



ГЛАВА 2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ НА КИСЛЫЕ СОЛИ

В заданиях ЕГЭ в части С имеются задачи на кислые соли. При решении задач на избыток и недостаток в ходе кислотно-основных реакций следует обратить внимание на то, что могут образовываться не только средние, но и кислые соли, или одновременно — средняя и кислая соли, или одновременно две кислые соли. Эти задачи не представляют особой сложности, если следовать определенной методике их решения.

1. Реакции нейтрализации с участием ангидридов двухосновных кислот

1.1. Кислые соли образуются в избытке кислоты или кислотного оксида:

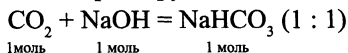
- При соотношении $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{ЭОН}) = 1 : 1$:
 $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$; $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$
 $\text{SO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4$
- При соотношении $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{Э}(\text{OH})_2) = 2 : 1$:
 $2\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$; $2\text{SO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$
 $2\text{SO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$

1.2. Средние соли образуются в избытке щелочи:

- При соотношении $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{ЭОН}) = 1 : 2$:
 $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- При соотношении $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{Э}(\text{OH})_2) = 1 : 1$:
 $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

1.3. При других промежуточных соотношениях образуются как средняя, так и кислая (кислые) соли.

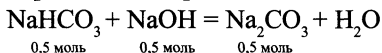
• Пусть имеем соотношение $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{NaOH}) = 1 : 1,5$, которое находится между $1 : 1$ и $1 : 2$. Это значит, что образуются две соли: в данном случае — кислая и средняя. Тогда вначале выбираем реакцию с соотношением реагирующих веществ $1 : 1$:



В растворе в избытке остается щелочь:

$$v(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ моль} - 1 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}$$

поэтому протекает реакция нейтрализации:

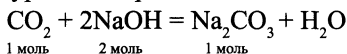


Тогда в растворе остается:

$$v(\text{NaHCO}_3) = 1 \text{ моль} - 0,5 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}$$

и соответственно образуется: $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ моль}$.

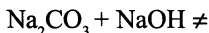
• Если соотношение выходит за пределы соотношения 1 : 2, то образуется средняя соль. Пусть имеем соотношение 1 : 2,5, тогда вначале выбираем уравнение реакции с соотношением 1 : 2:



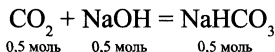
В растворе в избытке остается

$$v(\text{NaOH}) = 2,5 - 2 = 0,5 \text{ моль},$$

так как:



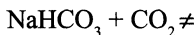
• Если соотношение реагирующих веществ выходит за пределы соотношения 1 : 1, то образуется кислая соль. Пусть имеем соотношение 1 : 0,5, тогда можно записать уравнение реакции:



В растворе в избытке остается

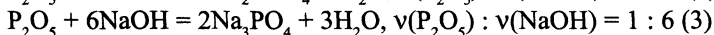
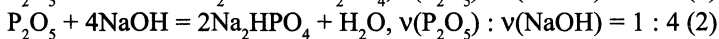
$$v(\text{CO}_2) = 1 - 0,5 = 0,5 \text{ моль},$$

так как



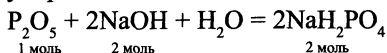
2. Реакции нейтрализации с участием ангидридов трехосновных кислот

2.1. При нейтрализации оксида фосфора (V) щелочью в зависимости от молярного соотношения реагентов могут образоваться следующие продукты:

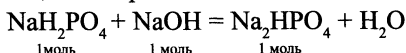


• Если соотношение реагирующих веществ находится между пределами соотношений 1 : 2 и 1 : 4, то образуются две кислые соли — NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

Пусть имеем соотношение $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) : \nu(\text{NaOH}) = 1 : 3$, тогда можем записать первую реакцию:



В растворе в избытке остается $\nu(\text{NaOH}) = 3 - 2 = 1$ моль поэтому протекает реакция нейтрализации:

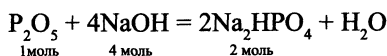


При этом в растворе образуется: $\nu(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1$ моль и остается избыток:

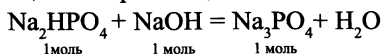
$$\nu(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 2 - 1 = 1 \text{ моль}$$

Ответ: $\nu(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1$ моль, $\nu(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1$ моль

• Если полученное соотношение находится между 1 : 4 и 1 : 6, то образуются две соли — Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 . Пусть имеем соотношение $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) : \nu(\text{NaOH}) = 1 : 5$, тогда можно записать вторую реакцию:



В растворе в избытке остается $\nu(\text{NaOH}) = 5 - 4 = 1$ моль, поэтому протекает реакция нейтрализации:

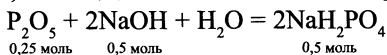


При этом в растворе образуется: $\nu(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1$ моль и остается избыток:

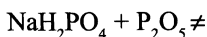
$$\nu(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 2 - 1 = 1 \text{ моль}$$

Ответ: $\nu(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1$ моль, $\nu(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1$ моль

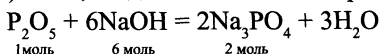
• Если полученное соотношение выходит за соотношение 1 : 2, то образуется кислая соль NaH_2PO_4 . Пусть имеется соотношение $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) : \nu(\text{NaOH}) = 1 : 0,5$, тогда можно записать реакцию:



В растворе в избытке остается $\nu(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 - 0,25 = 0,75$ моль, так как

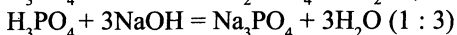
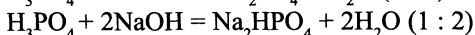


• Если полученное соотношение выходит за соотношение 1 : 6, то образуется средняя соль Na_3PO_4 . Пусть имеем соотношение $v(\text{P}_2\text{O}_5) : v(\text{NaOH}) = 1:7$, тогда можно записать реакцию:



В растворе в избытке остается $v(\text{NaOH}) = 7 - 6 = 1$ моль, так как $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \neq$

3. В реакциях нейтрализации участвуют трехосновная кислота и щелочь



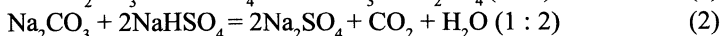
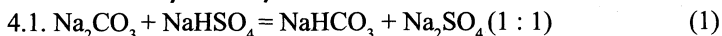
При соотношении 1 : К, где $K < 1$, получим NaH_2PO_4 .

При соотношении 1 : К, где $K > 3$, получим Na_3PO_4 .

При соотношении 1 : К, где $2 > K > 1$, получим NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

При соотношении 1 : К, где $3 > K > 2$, получим Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 .

4. В реакциях нейтрализации участвуют кислые соли



При $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 1$ образуется NaHCO_3 (избыток Na_2CO_3).

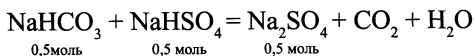
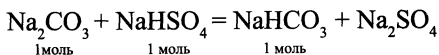
При $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 2$ образуется CO_2 (избыток NaHSO_4).

При $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : v < 1$ образуется NaHCO_3 (избыток Na_2CO_3).

При $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : v > 2$ образуется CO_2 (избыток NaHSO_4).

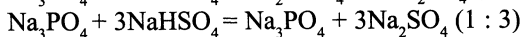
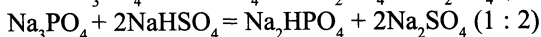
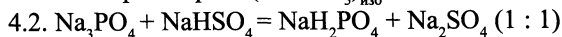
При $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 2 > v > 1$ образуются NaHCO_3 и CO_2 .

• Пусть $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 1,5$, что находится между (1:1) и (1:2), следовательно, образуются NaHCO_3 и CO_2 :



Образуется в растворе: $v(\text{CO}_2) = 0,5$ моль.

Остается в растворе: $v(\text{NaHCO}_3)_{\text{изб}} = 1 \text{ моль} - 0,5 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}$.



При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 1$ образуется NaH_2PO_4 (избыток Na_3PO_4).

При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 2$ образуется NaH_2PO_4 (избыток Na_3PO_4).

При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 3$ образуется Na_3PO_4 (избыток NaHSO_4).

Промежуточные соотношения:

При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : v < 1$ образуется Na_2HPO_4 .

При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 2 > v > 1$ образуются NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 3 > v > 2$ образуются NaH_2PO_4 и H_3PO_4 .

При $v(\text{Na}_3\text{PO}_4) : v(\text{NaHSO}_4) = 1 : 3 > v > 2$ образуется H_3PO_4 .

Примеры решения конкретных задач

Задача. Через раствор, содержащий 60 г NaOH, пропустили 44,8 л CO₂. Найти количество вещества образовавшейся соли.

Решение

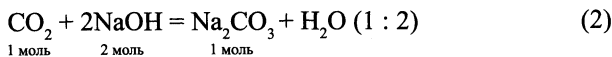
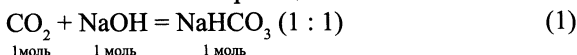
Рассчитаем количество вещества:

$$v(\text{CO}_2) = V/V_m = 44,8_{\text{л}} / 22,4_{\text{л/моль}} = 2 \text{ моль},$$

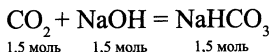
$$v(\text{NaOH}) = m/M = 60_{\text{г}} / 40_{\text{г/моль}} = 1,5 \text{ моль}.$$

Найдем их соотношение: $v(\text{CO}_2) : v(\text{NaOH}) = 2 : 1,5 = 1 : 0,75$.

Запишем уравнения возможных реакций:



Поскольку молярное соотношение 1 : 0,75 выходит за соотношение 1 : 1, то выбираем соответствующую реакцию (1) и делаем вывод, что CO₂ в избытке, следовательно образуется кислая соль:



$$v(\text{NaHCO}_3) = v(\text{NaOH}) = 1,5 \text{ моль}.$$

В избытке в растворе остается: $v(\text{CO}_2) = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ моль}$, так как



Ответ: $v(\text{NaHCO}_3) = 1,5 \text{ моль}$

Задача. Оксид фосфора (V) количеством вещества 0,1 моль пропустили через 200 г 8,4%-ного раствора гидроксида калия. Какие вещества и в каких количествах получатся?

Решение

Находим массу и количество вещества в растворе:

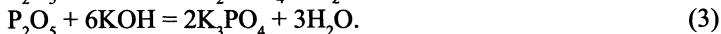
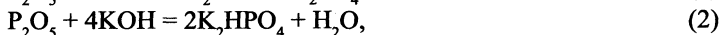
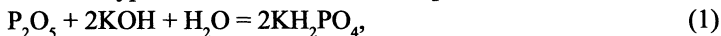
$$m(\text{KOH}) = \omega \cdot m_{\text{(р-ра)}} = 0,084 \cdot 200_{\text{г}} = 16,8 \text{ г},$$

$$n(\text{KOH}) = m/M = 16,8_{\text{г}} / 56_{\text{г/моль}} = 0,3 \text{ моль}.$$

Находим их соотношение:

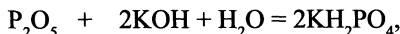
$$v(\text{P}_2\text{O}_5) : v(\text{KOH}) = 0,1 : 0,3 = 1 : 3.$$

Запишем уравнения всех возможных реакций:



Так как отношение 1 : 3 находится между 1 : 2 и 1 : 4, то выбираем уравнения реакций (1) и (2), определяем, что в ходе этих реакций в растворе образуются две кислые соли — дигидрофосфат и гидрофосфат калия.

Теперь запишем уравнение реакции (1) еще раз и произведем простые расчеты:

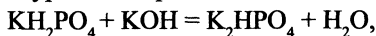


- по уравнению реакции: 1 моль 2 моль 2 моль
- по условию задачи: 0,1 моль 0,2 моль 0,2 моль

Видно, что щелочь взята в избытке:

$$v(\text{KOH})_{\text{изб}} = 0,3 \text{ моль} - 0,2 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль},$$

поэтому имеет место следующее уравнение реакции:



- по уравнению реакции: 1 моль 1 моль 1 моль
- по условию задачи: 0,1 моль 0,1 моль 0,1 моль

В растворе остается: $v(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,2 \text{ моль} - 0,1 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль}$.

В растворе образуется: $v(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,1 \text{ моль}$.

Ответ: $v(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль}$, $v(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,1 \text{ моль}$

Задача. Найти количества веществ, полученных при растворении 22,4 л углекислого газа в 480 г 10%-го раствора гидроксида натрия.

Р е ш е н и е

Находим количества веществ и их соотношение:

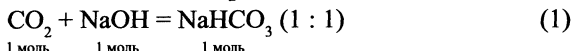
$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m_{(\text{р-ра})} = 0,1 \cdot 480_{(\text{г})} = 48 \text{ г},$$

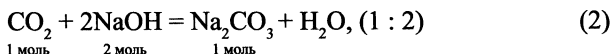
$$v(\text{NaOH}) = m/M = 48_{(\text{г})} / 40_{(\text{г/моль})} = 1,2 \text{ моль},$$

$$v(\text{CO}_2) = V/V_m = 22,4_{(\text{л})} / 22,4_{(\text{л/моль})} = 1 \text{ моль},$$

$$v(\text{CO}_2) : v(\text{NaOH}) = 1 : 1,2.$$

Запишем уравнения возможных реакций:





Так как отношение $v(\text{CO}_2) : v(\text{NaOH}) = 1 : 1,2$ находится между $1 : 1$ и $1 : 2$, то выбираем уравнения реакций (1) и (2) и определяем, что в ходе этих реакций в растворе образуются две соли — гидрокарбонат и карбонат натрия.

Теперь запишем уравнение реакции (1) еще раз и произведем простые расчеты количества веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, относительно того вещества, которое в недостатке:

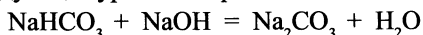


- по уравнению реакции: 1 моль 1 моль 1 моль
- по условию задачи: 1 моль 1 моль 1 моль.

Видно, что щелочь взята в избытке:

$$v(\text{NaOH})_{\text{изб}} = 1,2 \text{ моль} - 1 \text{ моль} = 0,2 \text{ моль}.$$

Поэтому имеет место следующее уравнение реакции:



- по уравнению реакции: 1 моль 1 моль 1 моль
- по условию задачи: 0,2 моль 0,2 моль 0,2 моль.

Таким образом, в растворе остается:

$$v(\text{NaHCO}_3) = 1 \text{ моль} - 0,2 \text{ моль} = 0,8 \text{ моль}$$

и образуется: $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль}$.

Ответ: $v(\text{NaHCO}_3) = 0,8 \text{ моль}$, $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль}$.

Задача. К 50 г раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 11,76% прибавили 150 г раствора гидроксида калия с массовой долей 5,6 %. Найти количество вещества, образовавшегося в растворе.

Р е ш е н и е

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \omega \cdot m_{(\text{р-ра})} = 0,1176 \cdot 50_{(\text{г})} = 5,88 \text{ г},$$

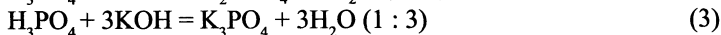
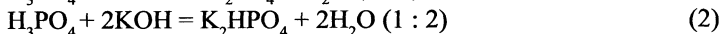
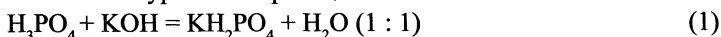
$$m(\text{KOH}) = \omega \cdot m_{(\text{р-ра})} = 0,056 \cdot 150_{(\text{г})} = 8,4 \text{ г},$$

$$v(\text{H}_3\text{PO}_4) = m/M = 5,88_{(\text{г})} / 98_{(\text{г/моль})} = 0,06 \text{ моль}.$$

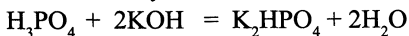
$$v(\text{KOH}) = m/M = 8,4_{(\text{г})} / 56_{(\text{г/моль})} = 0,15 \text{ моль}.$$

$$v(\text{H}_3\text{PO}_4) : v(\text{KOH}) = 0,06 : 0,15 = 1 : 2,5.$$

Возможные уравнения реакций:



Отношение 1 : 2,5 находится между 1 : 2 и 1 : 3, поэтому выбираем уравнения реакций (2) и (3) и определяем, что в ходе этих реакций в растворе образуются две соли — гидрофосфат и фосфат калия, а по уравнению реакции (2) в недостатке получается кислота.

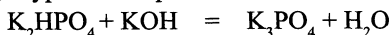


- по уравнению реакции: 1 моль 2 моль 1 моль
- по условию задачи: 0,06 моль 0,12 моль 0,06 моль.

Видно, что щелочь взята в избытке:

$$v(\text{KOH})_{\text{изб}} = 0,15 \text{ моль} - 0,12 \text{ моль} = 0,03 \text{ моль},$$

поэтому имеет место следующее уравнение реакции:



- по уравнению реакции: 1 моль 1 моль 1 моль
- по условию задачи: 0,03 моль 0,03 моль 0,03 моль.

Таким образом, в растворе остается:

$$v(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,06 \text{ моль} - 0,03 \text{ моль} = 0,03 \text{ моль}$$

и образуется:

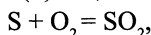
$$v(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0,03 \text{ моль}.$$

Ответ: $v(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,03 \text{ моль}$, $v(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0,03 \text{ моль}$.

Задача. Газ, полученный при сжигании 6,4 г серы, без остатка прореагировал с 138 мл 8 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,087 \text{ г/мл}$). Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

Р е ш е н и е

$$v(\text{S}) = 6,4 \text{ г} / 32 \text{ г} = 0,2 \text{ моль},$$



$$v(\text{SO}_2) = v(\text{S}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{SO}_2) = 0,2 \text{ моль} \cdot 64 \text{ (г)} = 12,8 \text{ (г)},$$

$$m_p(\text{NaOH}) = \rho \cdot V_{(\text{р-ра})} = 1,087 \text{ г/мл} \cdot 138 \text{ (мл)} = 150 \text{ г},$$

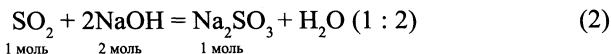
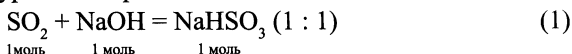
$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m_p(\text{NaOH}) = 0,08 \cdot 150 \text{ г} = 12 \text{ г},$$

$$m_p = 150 + 12,8 = 162,8 \text{ г},$$

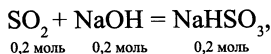
$$v(\text{NaOH}) = 12 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моль},$$

$$v(\text{SO}_2) : v(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль} : 0,3 \text{ моль} = 1 : 1,5.$$

Возможные уравнения реакций:

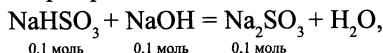


Соотношение $\nu(\text{SO}_2) : \nu(\text{NaOH}) = 1 : 1,5$ находится между $(1 : 1)$ и $(1 : 2)$, в ходе этих реакций в растворе образуются две соли — гидросульфит и сульфит натрия, по первой реакции SO_2 получается в недостатке.



$$\nu(\text{NaOH})_{\text{избыток}} = 0,3 \text{ моль} - 0,2 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль},$$

поэтому следует вторая реакция:



$$\begin{aligned} \nu(\text{NaHSO}_3)_{\text{в растворе}} &= 0,2 \text{ моль} - 0,1 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль}, \\ \nu(\text{Na}_2\text{SO}_3)_{\text{в растворе}} &= 0,1 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Далее рассчитываем массы и массовые доли веществ в растворе:

$$m(\text{NaHSO}_3)_{\text{в растворе}} = 0,1 \text{ моль} \cdot 104 \frac{\text{г}}{\text{мол}} = 10,4 \text{ г},$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3)_{\text{в растворе}} = 0,1 \text{ моль} \cdot 126 \frac{\text{г}}{\text{мол}} = 12,6 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NaHSO}_3) = (10,4/162,8) \cdot 100 \% = 6,4 \%,$$

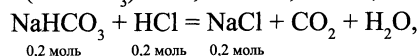
$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = (12,6/162,8) \cdot 100 \% = 7,74 \%,$$

$$\text{Ответ: } \omega(\text{NaHSO}_3) = 6,4 \%, \omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 7,74 \%.$$

Задача. Газ, полученный в результате взаимодействия гидрокарбоната натрия массой 16,8 г с соляной кислотой, без остатка прореагировал со 150 мл 9 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,09 \text{ г/мл}$). Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

Р е ш е н и е

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 16,8/84 = 0,2 \text{ моль},$$



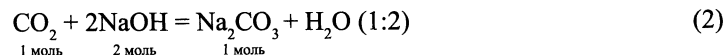
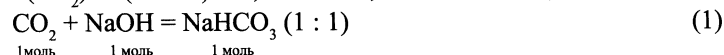
$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{NaHCO}_3) = 0,2 \text{ моль}, m(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ моль} \cdot 44 \frac{\text{г}}{\text{мол}} = 8,8 \text{ г},$$

$$m_p(\text{NaOH}) = \rho \cdot V_{(\text{р-ра})} = 1,09 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 150 (\text{мл}) = 163,5 \text{ г}$$

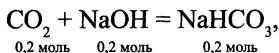
$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m_p(\text{NaOH}) = 0,09 \cdot 163,5 \text{ г} = 14,715 \text{ г}$$

$$\nu(\text{NaOH}) = 14,715 \text{ г} / 40 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,368 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль} : 0,368 \text{ моль} = 1 : 1,84$$

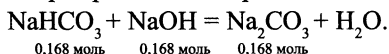


Соотношение 1 : 1,84 находится между 1 : 1 и 1 : 2, т. е. в растворе образуются две соли — NaHCO_3 и Na_2CO_3 . По первой реакции в избытке оказывается щелочь:



$$v(\text{NaOH})_{\text{избыток}} = 0,368 \text{ моль} - 0,2 \text{ моль} = 0,168 \text{ моль},$$

поэтому следует вторая реакция нейтрализации:



Таким образом, в растворе остается:

$$v(\text{NaHCO}_3) = 0,2 \text{ моль} - 0,168 \text{ моль} = 0,032 \text{ моль}$$

и образуется: $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,168 \text{ моль}$.

Далее количество массы и массовые доли веществ в растворе:

$$m(\text{NaHCO}_3)_{\text{в растворе}} = 0,032 \text{ моль} \cdot 84 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 2,688 \text{ г},$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в растворе}} = 0,168 \text{ моль} \cdot 106 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 17,808 \text{ г},$$

$$m_p = 163,5 \text{ г} + 8,8 \text{ г} = 172,3 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = (2,688/172,3) \cdot 100 \% = 1,56 \%,$$

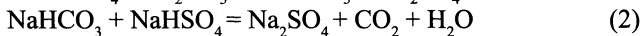
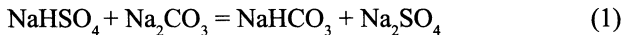
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (17,808/172,3) \cdot 100 \% = 10,34 \%.$$

$$\text{Ответ: } \omega(\text{NaHCO}_3) = 1,56 \%, \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,34 \%.$$

Задача. К 50 г раствора гидросульфата натрия медленно добавили 50 г раствора кальцинированной соды. При этом образовалось 98 г раствора. А при сливании растворов в обратном порядке образовалось 99 г раствора. При сливании этих растворов в соотношениях 25 г раствора гидросульфата и 50 г раствора соды образовалось 75 г раствора. Определить массовые доли веществ в исходных растворах.

Р е ш е н и е

В первом опыте при сливании растворов в таком порядке гидросульфат будет в избытке и реакция протекает до образования углекислого газа:

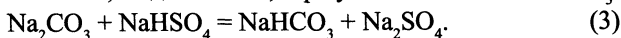


$$m_p = 50 \text{ г} + 50 \text{ г} = 100 \text{ г}$$

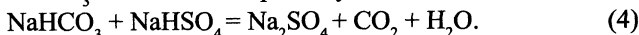
$$m(\text{CO}_2) = 100 \text{ г} - 98 \text{ г} = 2 \text{ г}$$

$$v(\text{CO}_2) = 2 \frac{\text{г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,0455 \text{ моль}$$

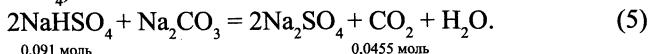
Во втором опыте при сливании растворов в обратном порядке Na_2CO_3 будет в избытке, следовательно, образуется кислая соль NaHCO_3 :



Но так как углекислого газа выделяется меньше, чем в первом опыте, то NaHCO_3 не полностью расходуется:



Следовательно, Na_2CO_3 взят в избытке, а NaHSO_4 расходуется полностью. Тогда по количеству вещества $\nu(\text{CO}_2)$ можно определить $\nu(\text{NaHSO}_4)$:



Уравнение реакции (5) является суммарным уравнением (1) и (2).

$$\nu(\text{NaHSO}_4) = 0,091 \text{ моль},$$

$$m(\text{NaHSO}_4) = 0,091 \text{ моль} \cdot 120 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 10,92 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NaHSO}_4) = (10,92/50) \cdot 100\% = 21,84\%.$$

Во втором опыте выделяется $n(\text{CO}_2)$:

$$\nu(\text{CO}_2) = 1/44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,023 \text{ моль}.$$

Тогда из уравнения реакции (4) имеем:

$$\nu(\text{NaHSO}_4) = \nu(\text{CO}_2) = 0,023 \text{ моль}.$$

По уравнению реакции (3) расходуется:

$$\nu(\text{NaHSO}_4) = 0,091 \text{ моль} - 0,023 \text{ моль} = 0,068 \text{ моль}$$

и образуется:

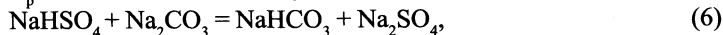
$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \nu(\text{NaHSO}_4) = 0,068 \text{ моль},$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,068 \text{ моль} \cdot 106 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 7,21 \text{ г}.$$

Получим:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (7,21/50) \cdot 100\% = 14,42\%.$$

Третий опыт подтверждает, что сода была взята в избытке. Так как $m_p = 25 \text{ г} + 50 \text{ г} = 75 \text{ г}$, то углекислый газ не выделяется:



$$m(\text{NaHSO}_4) = 0,2184 \cdot 25 \text{ г} = 5,46 \text{ г},$$

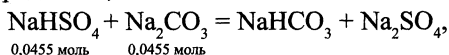
$$\nu(\text{NaHSO}_4) = 5,46 \text{ г} / 120 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,0455 \text{ моль},$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1442 \cdot 50 \text{ г} = 7,21 \text{ г},$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 7,21 \text{ г} / 106 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,068 \text{ моль},$$

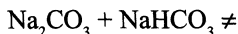
$$\nu(\text{NaHSO}_4) : \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0455 \text{ моль} : 0,068 \text{ моль} = 1 : 1,5.$$

По условию уравнения реакции (6) и полученному соотношению 1 : 1,5 определяем, что сода в избытке:



$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{изб}} = 0,068_{\text{моль}} - 0,0455_{\text{моль}} = 0,0225 \text{ моль},$$

Na_2CO_3 остается в избытке так как:



Таким образом, при решении подобных задач необходимо следовать определенному алгоритму:

1. Составить уравнения всех возможных реакций.
2. Рассчитать количества реагирующих веществ и по их соотношению определить уравнение реакции или уравнения двух последовательных реакций.
3. Решить задачу по выбранному уравнению реакции.

Глава 3. ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. АЛКАНЫ

Алканы — предельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} ; от CH_4 по C_4H_{10} — газообразные вещества, от C_5H_{12} по $C_{15}H_{32}$ — жидкости, от $C_{16}H_{34}$ и далее — твердые вещества (парафины).

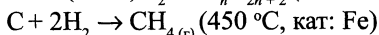
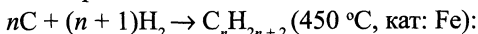
Метан и этан — без запаха, жидкие углеводороды — с запахом бензина, твердые — без запаха, в воде не растворяются; sp^3 -гибридизация атомов углерода, валентный угол равен $109^\circ 28'$.

Для алканов характерны процессы риформинга: циклизация, ароматизация, изомеризация, объединение в более крупные молекулы; легче замещается атом водорода при третичном атоме углерода, затем — при вторичном, труднее — при первичном.

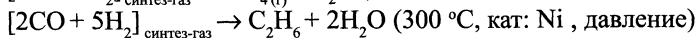
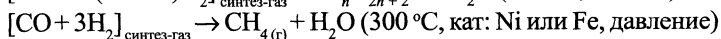
Возможные пути получения

1) в промышленности:

- из простых веществ:

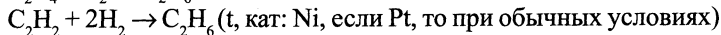
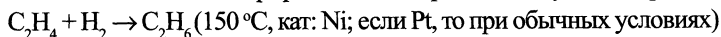


- из синтез-газа:



* получают также из природного газа и нефти

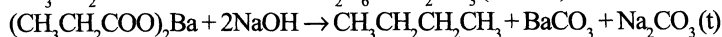
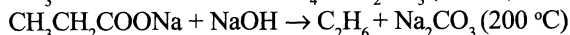
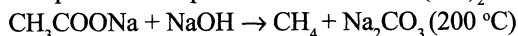
- каталитическим гидрированием непредельных углеводородов:



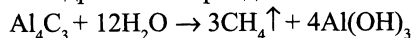
2) в лаборатории:

- сплавлением солей карбоновых кислот со щелочами (декар-

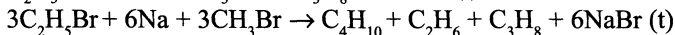
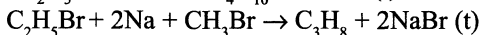
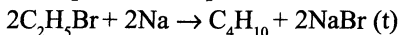
бокислирование натронной известью $Ca(OH)_2 + NaOH$):



- гидролизом карбида алюминия:

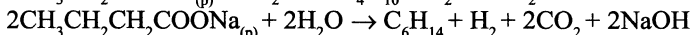
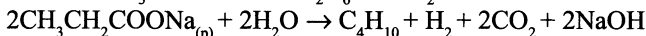
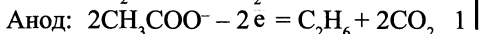
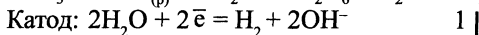
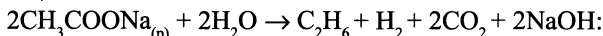


- по реакции Вюрца:

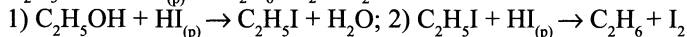
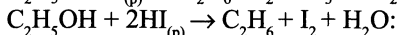
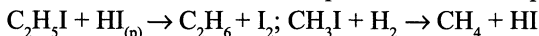


- электролизом растворов солей карбоновых кислот (синтез

Кольбе):



- восстановлением галогенпроизводных и спиртов:

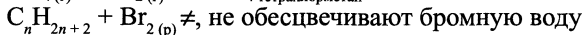
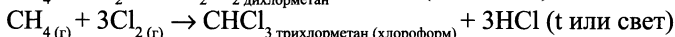
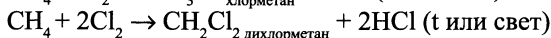


Свойства алканов

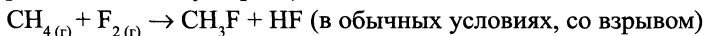
Реакции замещения

• Реакции замещения с галогенами идут по цепному свободнорадикальному механизму с образованием различных продуктов (энергичнее взаимодействуют фтор и хлор, слабее бром, иодировать предельные углеводороды не удастся):

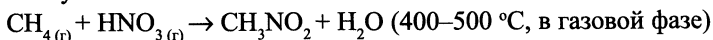
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{Г}_{2(p)} \neq$ реакция при обычных условиях не протекает (Г = галогены, кроме I)



на третичном атоме углерода)



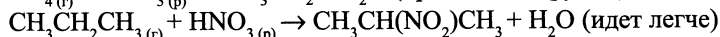
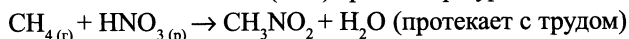
• Реакции замещения с азотной кислотой (нитрование) протекают по цепному радикальному механизму и осуществляются при жестких условиях:



$\text{C}_2\text{H}_6(\text{r}) + \text{HNO}_3(\text{r}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (400–500 °C, в газовой фазе, образуется также и CH_3NO_2 за счет разрыва связи C—C)

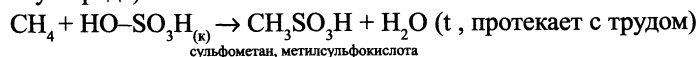
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{r}) + \text{HNO}_3(\text{r}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (400–500 °C, в газовой фазе, образуются также CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ за счет разрыва связи C—C)

• Нитрование осуществляется также и по реакции Коновалова разбавленной азотной кислотой (12%) при температуре 140 °C и давлении:

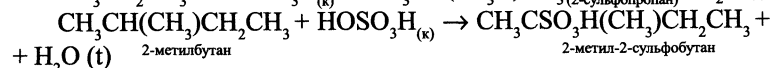
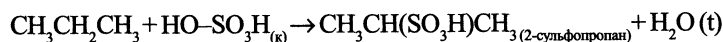


$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HNO}_3(\text{p}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CNO}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(реакция протекает еще легче)

• Взаимодействие с концентрированной серной кислотой (сульфирование, реакция протекает легче на третичном или вторичном атоме углерода):



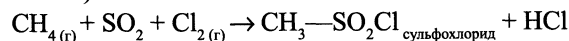
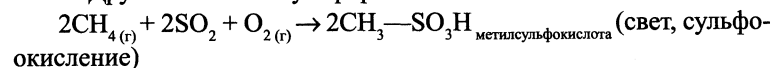
сульфометан, метилсульфокислота



2-метилбутан

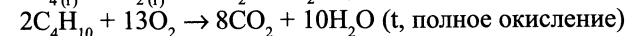
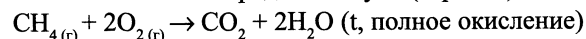
2-метил-2-сульфобутан

• Другие способы сульфирования:

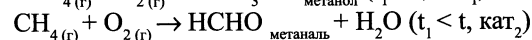
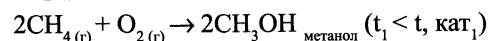


Реакции окисления

• Окисление кислородом воздуха (горение):



• Каталитическое окисление алканов:



- Термическое разложение (термолиз) алканов без доступа кис-

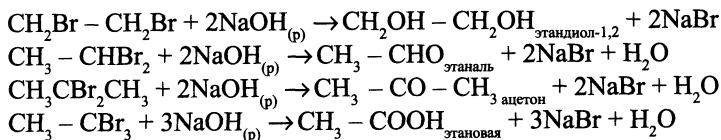
- Каталитическое дегидрирование алканов с образованием ал-

$$\text{C}_4\text{H}_{10(r)} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \quad (600^\circ\text{C}, \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

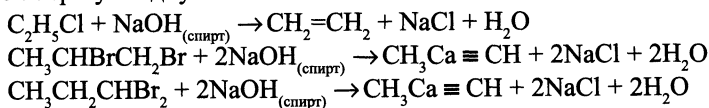
- $$\text{C}_{7\text{H}_{16}}^{\text{7-14 оксан}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{\text{6-12 циклогексан}} + 4\text{H}_2 \quad (300^\circ\text{C}, \text{Pt}, \text{дегидроциклизация}).$$

- $$\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_5\text{H}_{10} \text{ (t)}, \text{C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_8\text{H}_{16} \text{ (t)}$$

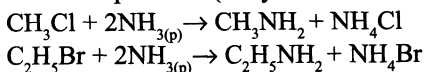
$$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2[\text{CO} + \text{H}_{2}]_{\text{синтез-газ}} \quad (t, \text{кат: Ni})$$
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{NaOH}_{(n)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{этанол}} + \text{NaI} \quad (\text{I} = \text{Cl}, \text{Br})$$



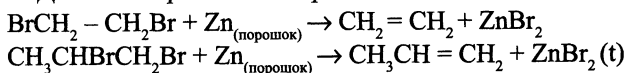
• Каждый галоген в реакциях со спиртовыми растворами щелочей образует одну π -связь:



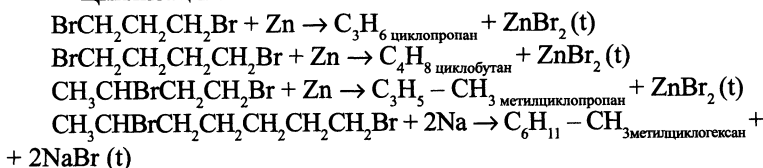
• Аминирование (получение аминов):



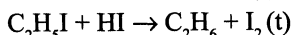
• Дегалогенирование с образованием алкенов:



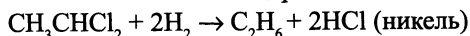
• Циклизация:



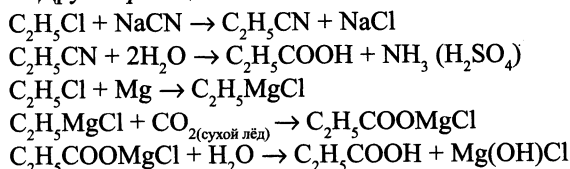
• Восстановление йодопроизводных:



• Восстановление водородом:



• Другие реакции:



Использование алканов и их галогенопроизводных

CH_3Cl — хлороагент, анестезирующее средство;

CH_2Cl_2 , CHCl_3 хлороформ, CCl_4 , CHBr_3 бромформ — жидкие растворители;

CHCl_3 хлороформ, CHI_3 йодоформ, CF_3CHClBr наркотан — анестезирующие средства;

CCl_4 — для тушения пожара;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — жидкость, для местного обезболивания;

CHBr_3 бромформ — противокашлевое средство;

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ дихлорэтан, CH_3Br — для обеззараживания почвы и зерна от колорадского жука.

Вазелин — смесь жидких и твердых предельных углеводородов — основа мазей.

Вазелиновое масло — смесь жидких предельных углеводородов применяется в медицине, парфюмерии и косметике.

Парафин — смесь твердых предельных углеводородов — применяется при проведении тепловых процедур при лечении нефритов, артритов, для изготовления упаковочного материала.

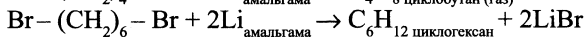
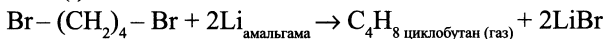
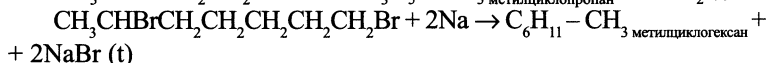
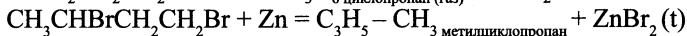
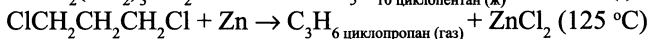
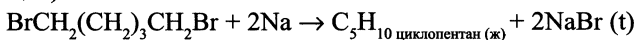
2. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Алициклические соединения с общей формулой C_nH_{2n} .

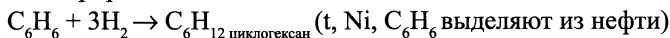
C_3H_6 (газ), C_4H_8 (газ), C_5H_{10} (жидкость), C_6H_{12} (жидкость); sp^3 -гибридизация атомов углерода; валентные углы: C_3H_6 — 60° , C_4H_8 — 90° , C_5H_{10} и C_6H_{12} — близки к $109^\circ 28'$; в воде не растворяются или растворяются очень плохо; при наличии двух заместителей возможна цистранс- изомерия.

Возможные пути получения

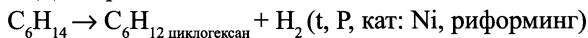
- Действием металлов на дигалогенпроизводные алканов (циклизация):



- Гидрированием бензола:

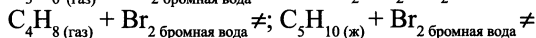


- Дегидроциклизацией алканов:

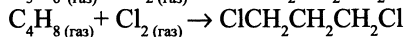
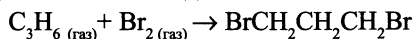


Свойства циклоалканов

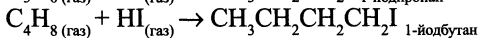
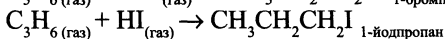
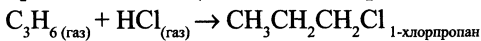
- Обесцвечивание бромной воды может происходить только в случае с циклопропаном:



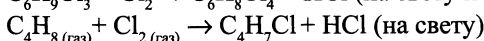
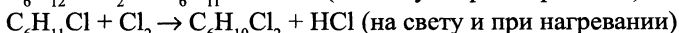
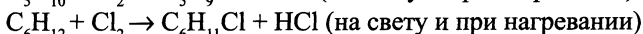
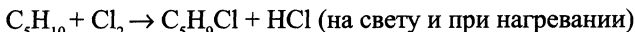
- Присоединение галогенов с разрывом малых циклов происходит легко на холоде и в темноте:



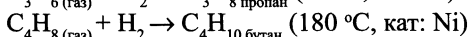
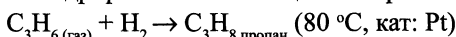
• Присоединение галогеноводородов с разрывом малых циклов протекает легко (сходство с непредельными углеводородами):



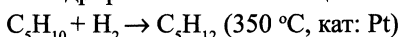
• Начиная с цикlopentана протекает только радикальное замещение:



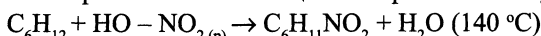
• Гидрирование малых циклов протекает легко:



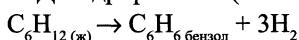
• Гидрирование обычных циклов происходит с трудом:



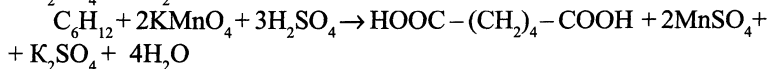
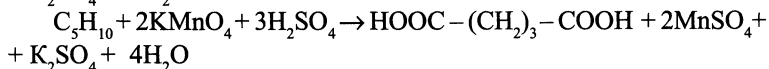
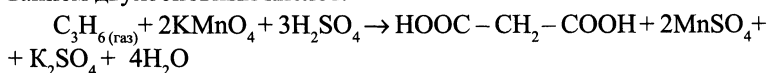
• Нитрование обычных циклов протекает как у алканов:



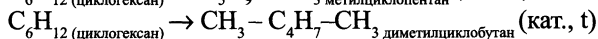
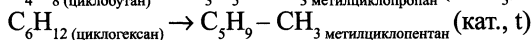
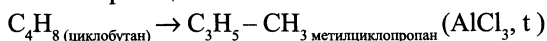
• Дегидрирование (300°C , кат: Pt, ароматизация, риформинг):



• При жестком окислении происходит разрыв цикла с образованием двухосновных кислот:



• Изомеризация:



3. АЛКЕНЫ

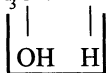
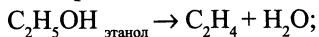
Непредельные углеводороды этиленового ряда с общей формулой C_nH_{2n} (олефины), $C_2 - C_4$ — газы, $C_5 - C_{17}$ — жидкости, от C_{18} — твердые вещества; sp^2 -гибридизация атомов углерода при двойной связи, три типа изомерии: углеродной цепи, положения двойной связи, цис-, трансизомерия, межклассовая (изомеры циклоалканам).

Получение алкенов

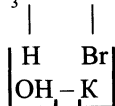
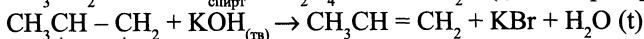
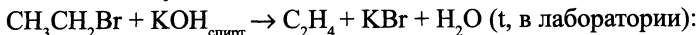
- Каталитическая дегидратация спиртов протекает по правилу Зайцева (атом водорода отщепляется от соседнего атома углерода с меньшим числом водорода):

— в лаборатории: $170\text{ }^\circ\text{C}$, кат. $H_2SO_{4(K)}$;

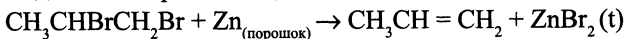
— в промышленности: $380\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, кат: Al_2O_3 ;



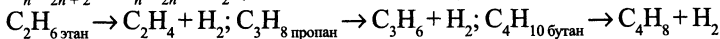
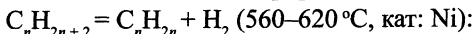
- дегидрогалогенирование в концентрированном спиртовом растворе щелочи или в твердой измельченной щелочи происходит по правилу Зайцева (водород отщепляется от соседнего атома углерода с наименьшим числом водорода), при этом каждому атому галогена соответствует одна π -связь:



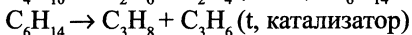
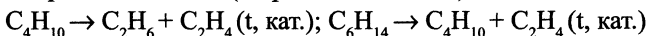
- дегалогенирование 1,1-дигалогеналканов:



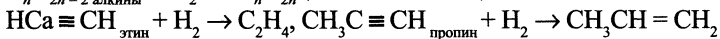
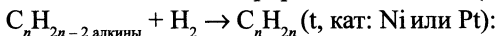
- каталитическое дегидрирование алканов (в промышленности):



- крекинг алканов (в промышленности):

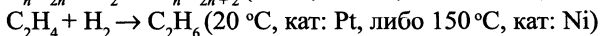
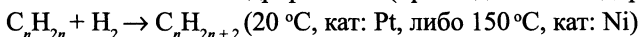


- каталитическое гидрирование алкинов (в промышленности):

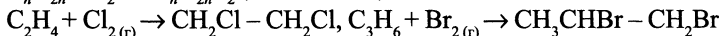
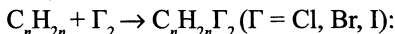


Свойства алкенов

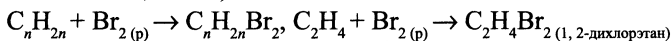
- Каталитическое гидрирование (присоединение водорода):



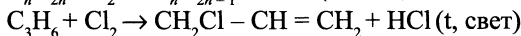
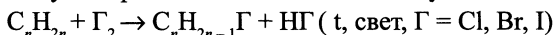
- галогенирование — присоединение галогенов происходит в темноте и на холоду ($20^\circ C$, легче протекает с хлором, труднее — с йодом):



- обесцвечивание бромной воды (качественная реакция на кратные связи $C=C$, $C\equiv C$):



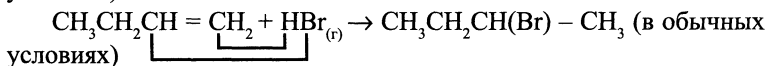
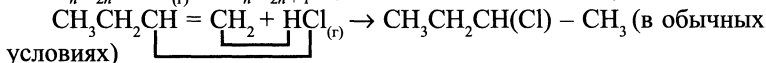
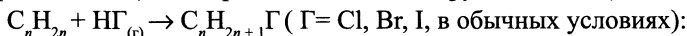
- нуклеофильное замещение на свету:



- алкилирование:

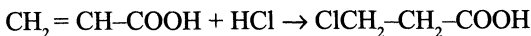


- Присоединение галогеноводородов происходит по правилу Марковникова (легче присоединяется HI, труднее — HCl):



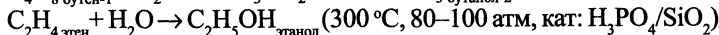
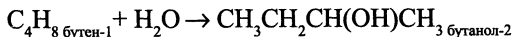
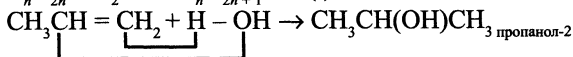
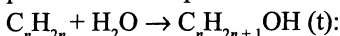
- присоединение галогеноводородов против правила Марковникова (по Харау) при наличии заместителей с отрицательным индукционным эффектом или в присутствии окислителей H_2O_2 , O_2 :



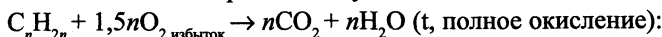


- гидратация по правилу Марковникова в присутствии H_2SO_4 (60%)

с образованием спиртов:

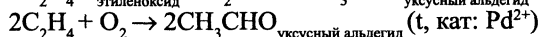
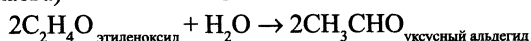


- окисление кислородом воздуха:



$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t, горит несветящимся бесцветным пламенем)

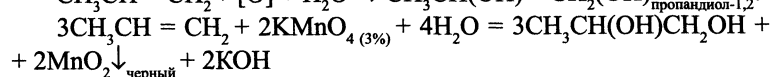
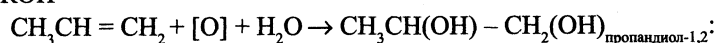
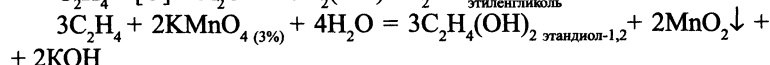
- каталитическое окисление кислородом:



Реакции окисления сильными окислителями

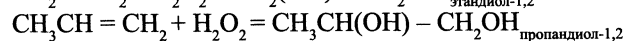
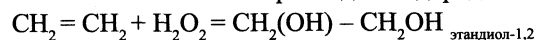
в водных растворах

• Мягкое окисление в нейтральной или слабощелочной средах ($\text{pH} \geq 7$) на холоду (реакция Вагнера):

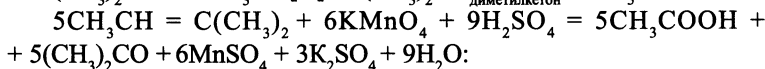
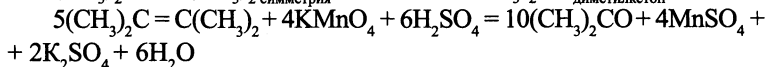
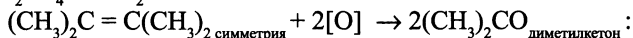
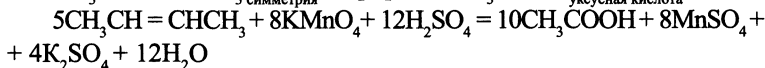
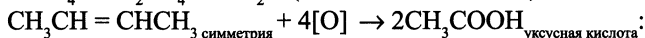
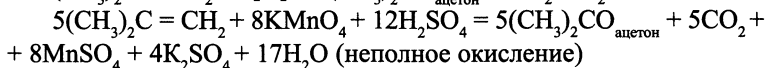
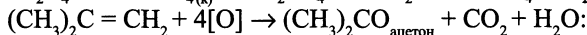
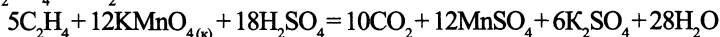
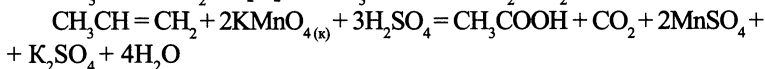
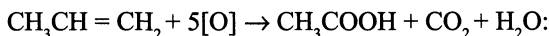


В этих реакциях разбавленный малиновый раствор KMnO_4 обесцвечивается, образуется черный осадок (качественная реакция на кратные связи), а разрыва связи $\text{C}-\text{C}$ не происходит.

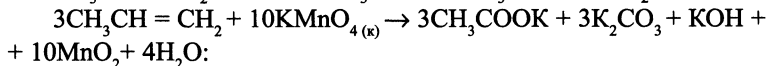
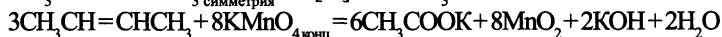
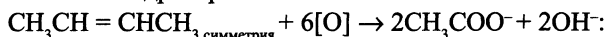
- мягкое окисление пероксидом водорода на холоду:



• жесткое окисление с разрывом двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и образованием кислот и /или кетонов в кислой среде ($\text{pH} < 7$) при нагревании:



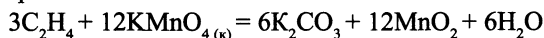
• жесткое окисление (t, с разрывом C = C связи) в нейтральной среде протекает с образованием солей карбоновых кислот и /или карбонатов и гидрокарбонатов:



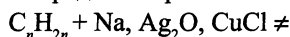
Образование карбонатов определяется реакциями:



Поэтому возможно образование как кислой соли, так и среднего карбоната:

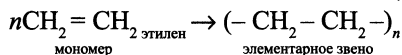


В этих реакциях щелочь присутствует в избытке, поэтому образуется средний карбонат.

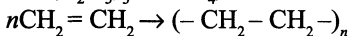


Полимеризация

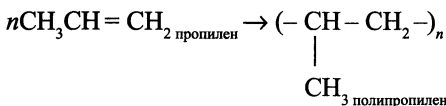
• Полиэтилен высокого давления, $n < 45\ 000$ (t, P):



• полиэтилен и полипропилен низкого давления, $n = 400\ 000$
(кат: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$):

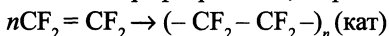


При $n = 20$ — жидкий полиэтилен (смазочный материал), при $n = 1\ 500$ – $2\ 000$ — твердый, гибкий материал (пленки, бутылки, трубы, изоляционный материал), плавится при 110 – $125\ ^\circ\text{C}$, устойчив к кислотам и щелочам.



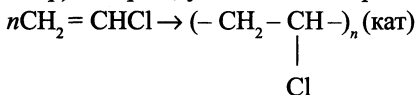
Полипропилен плавится при 174 – $175\ ^\circ\text{C}$, устойчив к кислотам и щелочам (электроизоляционные материалы, пленки, трубы, прочные и химически стойкие волокна, канаты, сети).

• Политетрафторэтилен, тефлон:



По химической стойкости превосходит даже золото и платину, выдерживает $260\ ^\circ\text{C}$.

Полихлорвинил (пленки, плащи, портфели, искусственная кожа, изолятор) негорюч, устойчив к химреактивам:

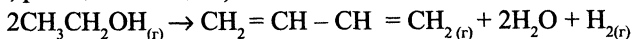


4. АЛКАДИЕНЫ

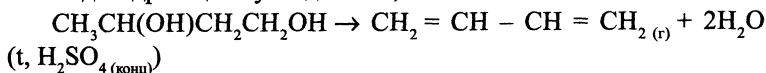
Диеновые углеводороды (диолефины) с общей формулой $C_n H_{2n-2(n \geq 3)}$ изомерны алкинам; sp^2 -гибридизация атомов углерода при двойной связи; валентный угол — 120° ; характерна изомерия: положения кратных связей, углеродного скелета (структурная), цис-, транс-изомерия (пространственная), межклассовая (изомерны алкинам).

Получение алкадиенов

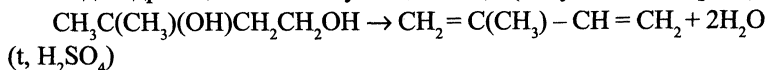
- Дегидрирование и дегидратация этанола (425°C , кат: MgO/ZnO , реакция Лебедева):



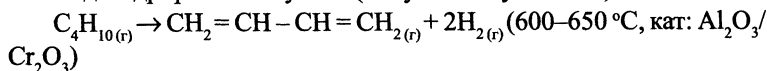
- дегидратация бутандиола-1,3:



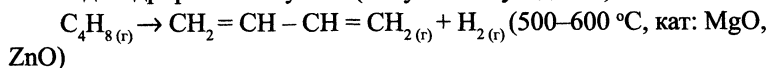
- дегидратация 3-метилбутандиола-1,3 (получение изопрена):



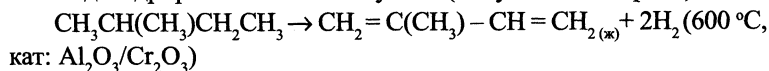
- дегидрирование бутана (получение бутадиена):



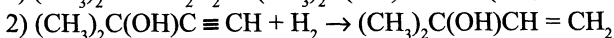
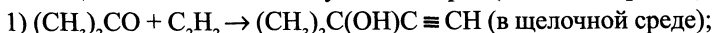
- дегидрирование бутена (получение бутадиена):



- дегидрирование 2-метилбутана (получение изопрена):



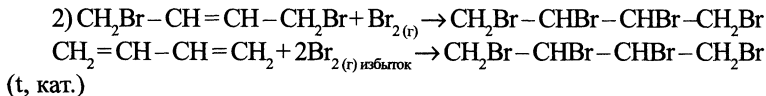
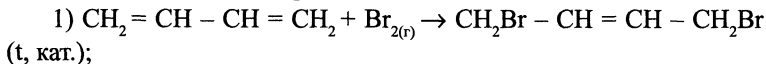
- из ацетилен и ацетона получают изопрен (метод Фаворского):



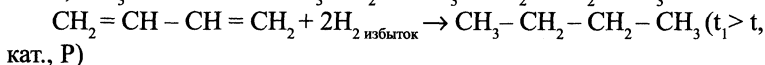
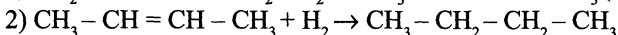
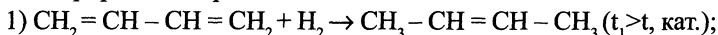
Свойства алкадиенов

Присоединение галогенов, водорода, воды и галогеноводородов обычно происходит по концам молекулы с образованием двойной связи по центру молекулы (возможны и другие варианты, в зависимости от условий протекания реакции):

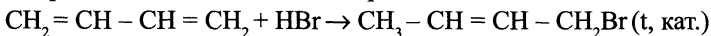
- галогенирование протекает в две стадии:



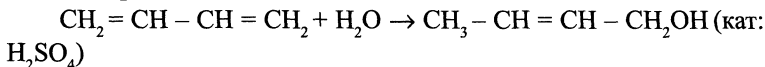
- гидрирование протекает в две стадии:



- присоединение галогеноводородов:

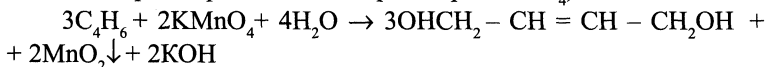


- гидратация:

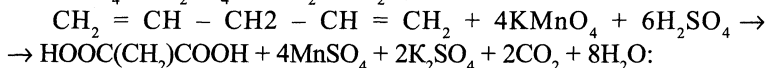
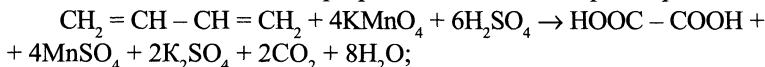


Окисление алкадиенов

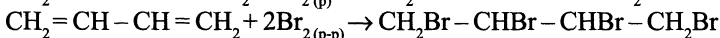
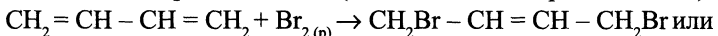
- Мягкое окисление в нейтральной среде (обесцвечивание малиновой окраски разбавленного раствора KMnO_4):



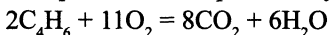
- жесткое окисление с разрывом связей $\text{C}=\text{C}$ при нагревании:



- окисление бромной водой (обесцвечивание бромной воды):

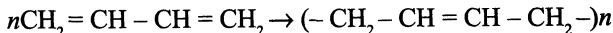


- горение в кислороде воздуха:

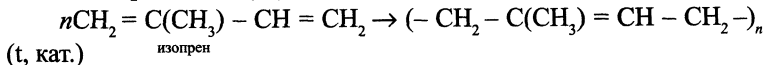


Полимеризация алкадиенов. Каучуки

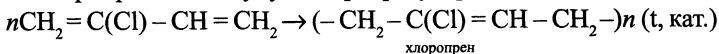
- Бутадиеновый, или дивиниловый, нестереорегулярный каучук Лебедева, синтетический, цис- или транс-форма (t, кат: Na):



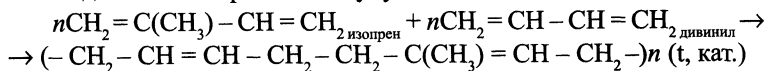
- изопреновый каучук, стереорегулярный, цис- или транс-форма:



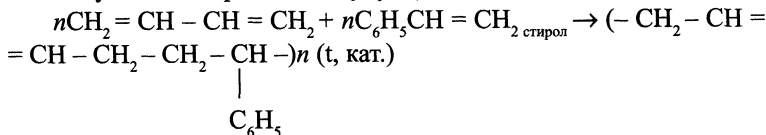
- хлоропеновый каучук, стереорегулярный:



- дивинилизопреновый каучук:



- бутадиенстирольный каучук (шинный):



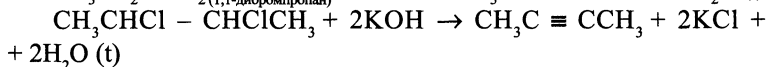
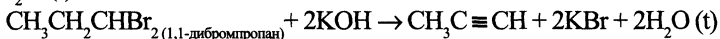
Натуральный природный каучук $(-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n \rightarrow$ стереорегулярный цис-полимер изопрена входит в состав сока следующих растений: гевея, гваюлла, кок-сагыз, тау-сагыз, одуванчик, фикус. Трансполимер изопрена $\rightarrow$ гуттаперча.

5. АЛКИНЫ

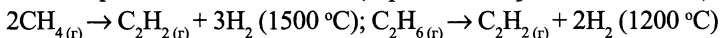
Углеводороды ацетиленового ряда с общей формулой $C_n H_{2n-2}$, $n \geq 2$ изомерны алкадиенам; $C_2 - C_4$ — газы, $C_5 - C_{15}$ — жидкости, от C_{16} — твердые вещества; характерны: изомерия положения тройной связи и изомерия цепи, *sp*-гибридизация атомов углерода при тройной связи.

Получение алкинов

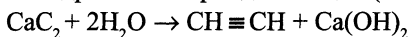
• Дегидрогалогенированием дигалогеналканов в спиртовом растворе щелочи или в расплаве щелочи (каждый галоген дает одну π-связь, в лаборатории):



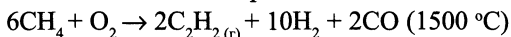
• дегидрогенизацией алканов (термолиз, в промышленности):



• гидролизом карбида кальция (Велер, в промышленности):



• окислительным пиролизом:



• из ацетиленида:

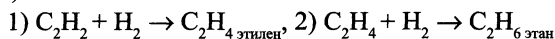


Свойства алкинов

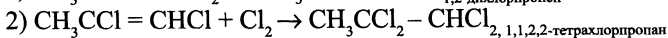
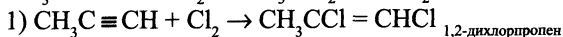
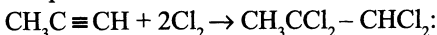
Реакции присоединения протекают в две стадии.

• Присоединение водорода:

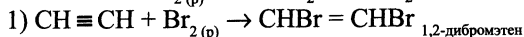
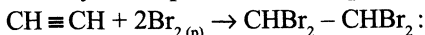
$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$ ($150^\circ C$, кат: Ni, с Pt и Pd — при обычных условиях):



- присоединение галогенов:

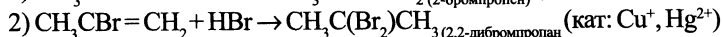
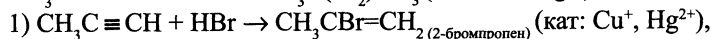
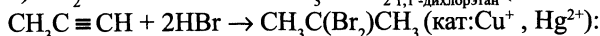
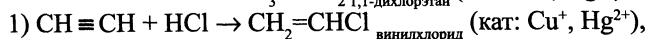


- в случае с бромной водой происходит обесцвечивание:

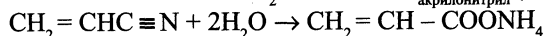


- присоединение галогеноводородов протекает по правилу

Марковникова:



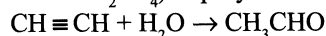
- присоединение синильной кислоты:



- присоединение воды (гидратация) происходит по правилу

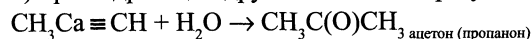
Марковникова:

1) при гидратации ацетилен (реакция Кучерева, t, кат: HgSO_4 в 10%-ной H_2SO_4) образуется ацетальдегид (уксусный альдегид):

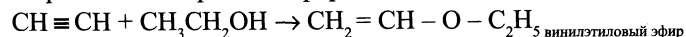


$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \neq$ при обычных условиях реакция не протекает;

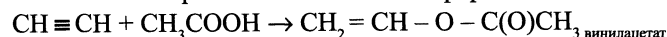
2) при гидратации других алкинов образуются кетоны:



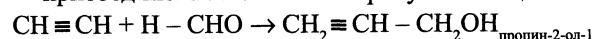
• присоединение спиртов происходит с разрывом одной π -связи и образованием простых эфиров:



• присоединение карбоновых кислот происходит с разрывом одной π -связи и образованием сложных эфиров:

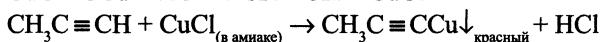
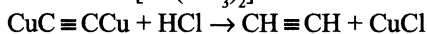
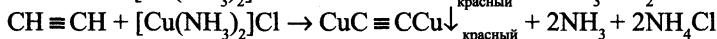
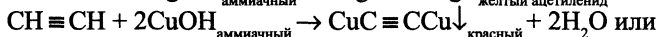
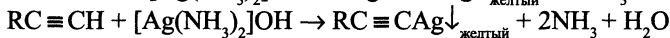
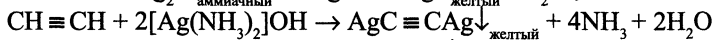
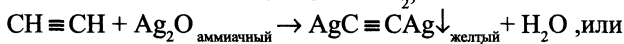
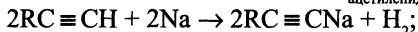
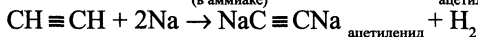
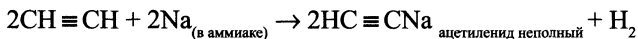


- присоединение метаноля в присутствии щелочи:



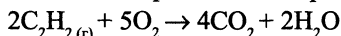
Реакции замещения

Атомы водорода в ацетилене легко замещаются с образованием ацетиленидов — слабые кислотные свойства:

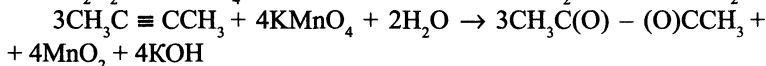
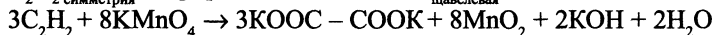
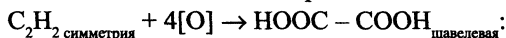


Окисление алкинов

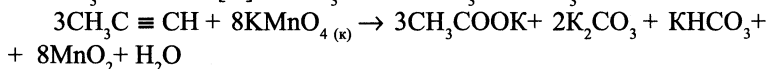
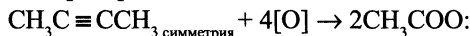
- Полное горение в кислороде воздуха (копящим пламенем):



- мягкое окисление (на холоду, без разрыва C – C связи) в нейтральной или слабощелочной средах: образуются соли карбоновых кислот за счет нейтрализации образующейся кислоты щелочью или в зависимости от положения тройной связи — diketоны:



- жесткое окисление (t, с разрывом тройной связи) в нейтральной среде протекает с образованием солей карбоновых кислот (вещества с симметричным строением дают одно вещество), карбонатов и гидрокарбонатов:

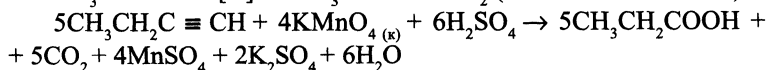
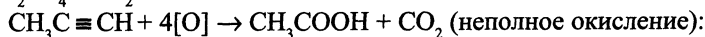
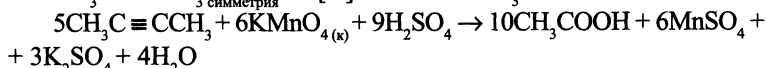
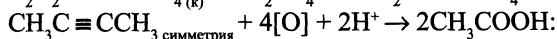
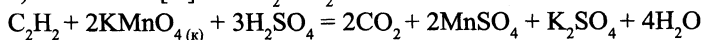
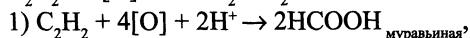
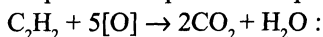


Образование карбонатов определяется реакциями:

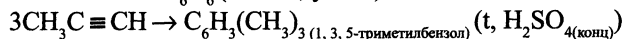
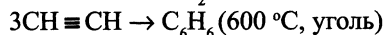
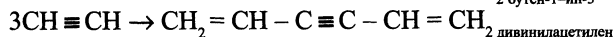
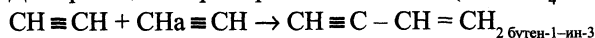


Поэтому возможно образование как кислой, так и средней соли.

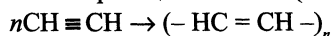
• жесткое окисление (t, с разрывом C – C связи) в кислой среде (pH < 7) протекает с образованием карбоновых кислот (муравьиная быстро окисляется далее до углекислого газа), при этом вещества с симметричным строением образуют одно вещество:



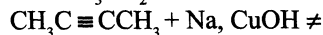
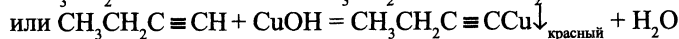
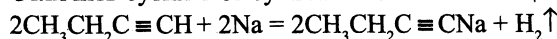
Димеризация и тримеризация алкинов (кат: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl}$):



Полимеризация алкинов (кат: комплексные соли меди (1):



Отличить бутин-1 от бутина-2 можно с помощью реакции:



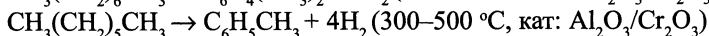
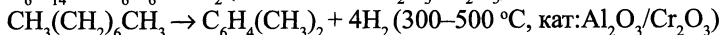
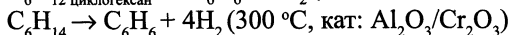
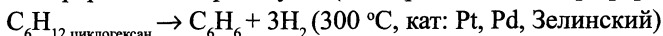
6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Общая формула аренов C_nH_{2n-6} ; sp^2 -гибридизация всех атомов углерода в ароматическом кольце; бензол и толуол, этилбензол, ксилолы — бесцветные летучие жидкости, плохо растворимы в воде; ядовиты; заместители I рода в ароматическом кольце (ОН, NH_2 , CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , галогены) — орто-(преимущественно) и пара-ориентанты (электронодоноры); заместители II рода в ароматическом кольце (NO_2 , — СНО, — $COOH$ —, — SO_3H , — CO , — CN) — мета-ориентанты (электроноакцепторы).

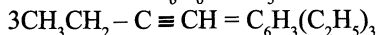
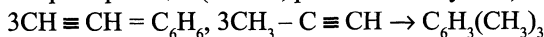
Получение бензола и его гомологов

В промышленности:

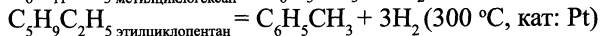
- переработка нефти и угля (дегидроциклизация, риформинг):



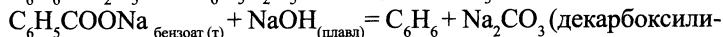
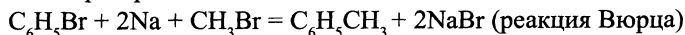
- тримеризация (600 °C, раскаленный уголь):



- дегидрирование (300–500 °C, кат: Al_2O_3/Cr_2O_3):



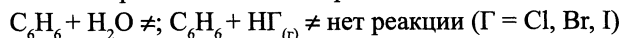
В лаборатории:



рование)

Свойства аренов

- Некоторые особенности аренов:



$C_6H_6 + Br_{2(p)} \neq$ не обесцвечивает бромную воду

$C_6H_6 + KMnO_{4(p)} + H_2O \neq$ не обесцвечивает раствор перманганата

калия

$C_6H_5 - CH_3_{\text{толуол}} + Br_{2(p)} \neq$ не обесцвечивает бромную воду

$C_6H_5 - CH = CH_{2(ж)} + Br_{2(p)} \rightarrow C_6H_5 - CHBr - CH_2Br$ (обесцвечивание)
стирол, этилбензол 1, 2-дибромэтилбензол

• Горение в кислороде воздуха коптящим пламенем:

$2C_6H_6_{(л. ж)} + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O (t)$

$C_6H_5 - CH_3_{(ж)} + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O (t)$

• Каталитическое галогенирование на холоду (электрофильное замещение):

$C_6H_6 + Br_{2(r)} \rightarrow C_6H_5Br + HBr (t, \text{кат: } FeBr_3)$

$C_6H_6 + Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_5Cl + HCl (t, \text{кат: } FeCl_3)$

$C_6H_6 + 6Cl_{2(r) \text{ изб.}} \rightarrow C_6Cl_6 + 6HCl (t, \text{кат: } AlCl_3 \text{ — сильный катализатор})$

При галогенировании толуола образуется смесь орто- и пара-хлортолуола (t, кат: $FeCl_3$, реакция идет легче, чем с C_6H_6), однако в одну реакцию писать орто- и пара-хлортолуол нельзя, так как могут образоваться различные количества веществ:

орто-хлортолуол (2-хлортолуол, 1-метил-2-хлорбензол):

$C_6H_5 - CH_3 + Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_4Cl - CH_3 + HCl$

пара-хлортолуол (4-хлортолуол, 1-метил-4-хлорбензол):

$C_6H_5 - CH_3 + Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_4Cl - CH_3 + HCl$

• При избытке галогена можно получить ди- и тризамещенные в соответствии с правилами ориентации (t, кат: $AlCl_3$):

$C_6H_5 - CH_3 + 2Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_3Cl_2 - CH_3_{\text{орто-, парадихлортолуол}} + 2HCl$

$C_6H_5 - CH_3 + 3Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_2Cl_3 - CH_3_{(2, 4, 6\text{-трихлортолуол})} + 3HCl$

Галогенирование при освещении (свет или УФ-облучение):

• при этих условиях происходит присоединение к бензолу:

$C_6H_6 + 3Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_6Cl_6_{\text{гексохлоран (гексахлорциклогексан)}} (hv)$

В толуоле происходит замещение в метилрадикале:

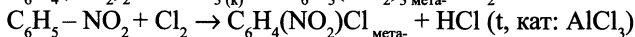
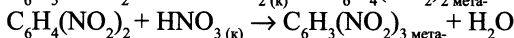
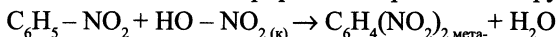
$C_6H_5 - CH_3 + Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_5 - CH_2Cl_{\text{хлорметилбензол}} + HCl (t, hv)$

$C_6H_5 - CH_3 + 3Cl_{2(r)} \rightarrow C_6H_5 - CCl_3_{\text{трихлорметилбензол}} + 3HCl (t, hv)$

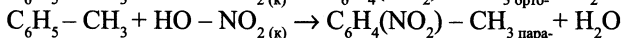
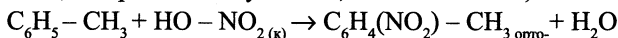
Нитрование проводят нитрующей смесью концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 (реакции замещения, для наглядности HNO_3 записывают в виде $HO - NO_2$, где NO_2 — мета-ориентант):

$C_6H_6 + HO - NO_{2(к)} \rightarrow C_6H_5NO_{2(ж)} + H_2O (t, \text{основной продукт})$

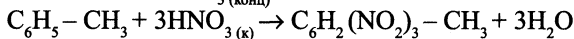
Остальные этапы нитрирования протекают с трудом:



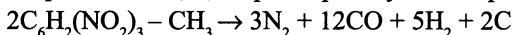
• При нитровании толуола образуется смесь орто- и пара-нитротолуола (не совсем правильно писать оба продукта в одно уравнение реакции, так как количества веществ продуктов могут быть разными; эти реакции идут легче, чем с бензолом):



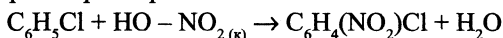
• В избытке HNO_3 (конц):



• Тротил или 2, 4, 6-тринитротолуол — взрывчатое вещество:

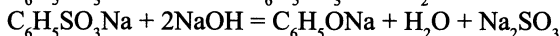
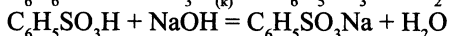
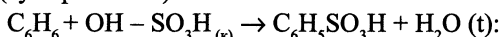


• При нитровании хлорбензола также образуется смесь орто- и пара-нитрохлорбензола:

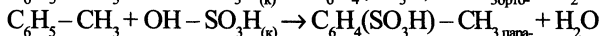
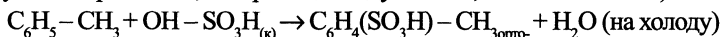


Сульфирование

Формулу серной кислоты в реакции замещения записывают в виде $\text{OH} - \text{SO}_3\text{H}$. Эти реакции идут с образованием бензолсульфоислоты (сульфобензол):

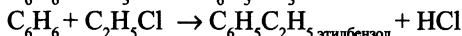
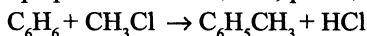


• При сульфировании толуола образуется смесь орто- и параметилсульфобензола (не совсем правильно писать оба продукта в одно уравнение реакции, так как количества веществ продуктов могут быть разными, эти реакции идут легче, чем с бензолом):

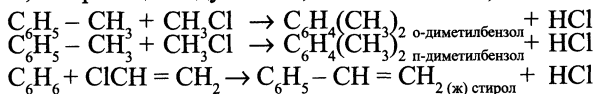


Каталитическое алкилирование

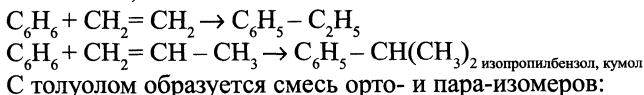
• Алкилирование галогеналканами (замещение, t, кат: AlCl_3 , электрофильное замещение, реакции Фриделя-Крафтса):



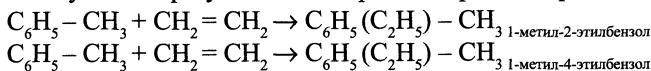
В случае с толуолом образуется смесь орто- и пара-диметилбензола (не совсем правильно писать оба продукта в одно уравнение реакции, так как количества веществ продуктов могут быть разными, эти реакции идут легче, чем с бензолом):



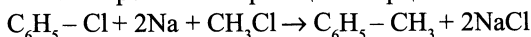
• Каталитическое алкилирование алкенами (t, кат: AlCl_3 или серная кислота):



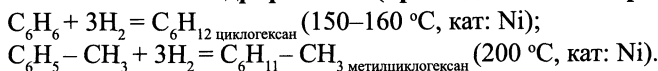
С толуолом образуется смесь орто- и пара-изомеров:



• алкилирование по реакции Вюрца:

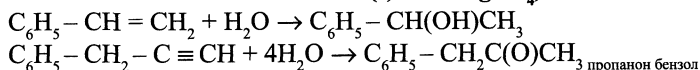


Каталитическое гидрирование (присоединение водорода)

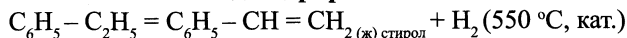


Каталитическая гидратация

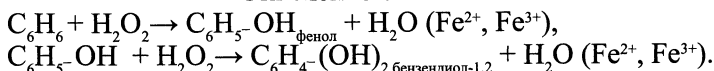
гомологов бензола (t, кат: HgSO_4)



Каталитическое дегидрирование гомологов бензола

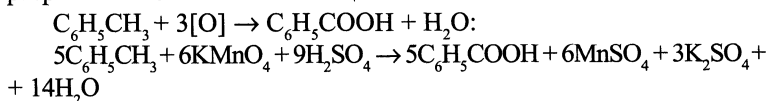


Окисление бензола

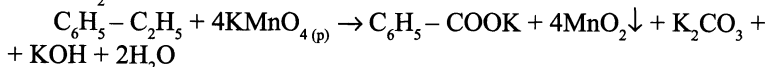
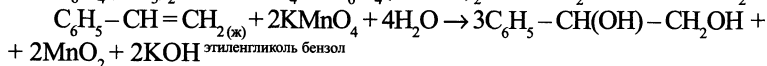


Окисление гомологов бензола

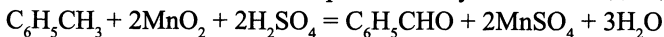
• Мягкое окисление сильными окислителями на холоду и без разрыва C – C связи боковой цепи:



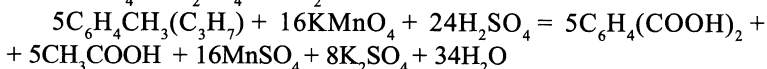
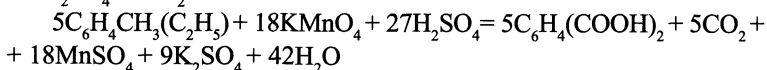
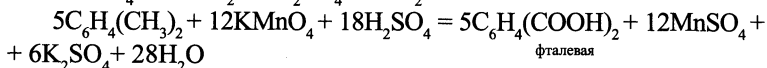
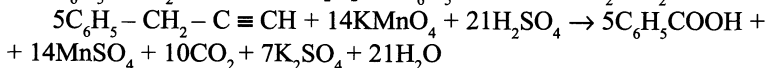
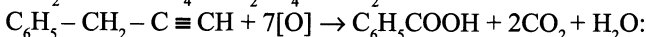
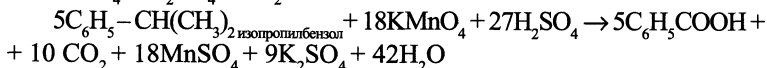
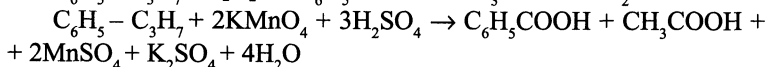
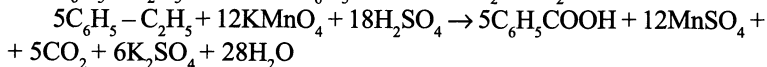
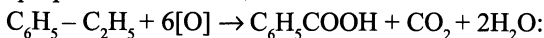
В нейтральной среде кислота нейтрализуется щелочью:



Более мягкие окислители переводят толуол в бензальдегид:

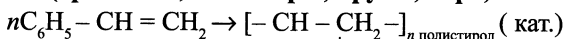


• Жесткое окисление в кислой среде (t) сильными окислителями с разрывом боковой цепи:



Полимеризация стирола

(оргстекло, изоляторы, трубы, тара, пенопласт)

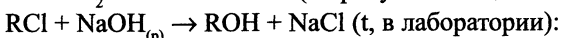
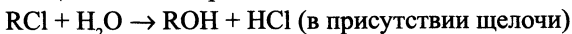


7. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Спирты $C_1 - C_{11}$ — жидкости, от C_{12} — твердые вещества; проявляют слабые кислотные свойства, ослабевающие с увеличением молекулярной массы, но лакмус не окрашивают; характерна межмолекулярная водородная связь, что повышает $t_{\text{кип}}$; низшие спирты до бутанола смешиваются с водой в любых соотношениях, а высшие от додеканола — не растворяются; характерны изомерия цепи и изомерия положения ОН-группы, изомерны простым эфирам — межклассовая изомерия; сивушное масло на 99% состоит из пропилового, первичного изобутилового и изоамилового спиртов, 1% составляют высшие спирты ($C_6 - C_9$) и жирные кислоты. sp^3 -гибридизация атомов углерода; структура ($=C - OH$) неустойчива и перестраивается в устойчивую структуру ($H - C = O$ — альдегидная группа), структура ($HO - C - OH$) также неустойчива и перестраивается в структуру ($-C = O$) с выбросом воды.

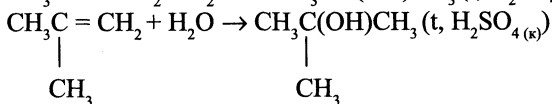
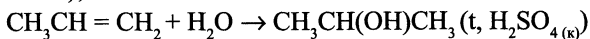
Получение одноатомных спиртов

- Щелочным гидролизом галогеналканов:

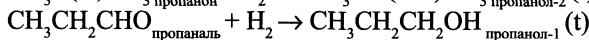
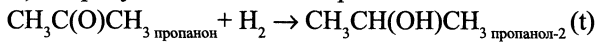


- Гидратацией алкенов (кат: H_3PO_4 или H_2SO_4 , присоединение воды происходит по правилу Марковникова):

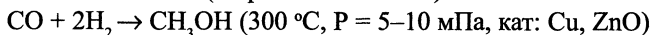
$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$ (300 °С, $P = 7-8$ мПа, H_3PO_4 , в промышленности);



- Восстановлением альдегидов и кетонов водородом (гидрирование) в присутствии катализаторов:

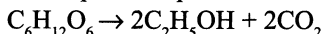


- из синтез-газа (в промышленности):

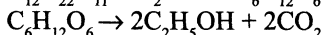
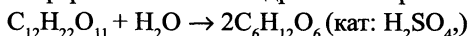


- Сбраживанием сахаристых веществ:

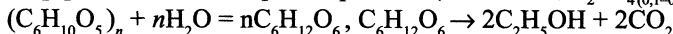
— спиртовое брожение глюкозы с помощью ферментов:



— ферментативный гидролиз сахарозы:

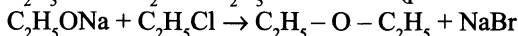
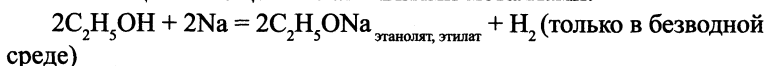


— ферментативный гидролиз крахмала (150–170 °С, H₂SO₄(0,1–0,4%)):

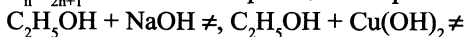
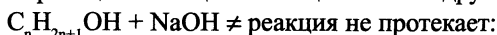


Химические свойства

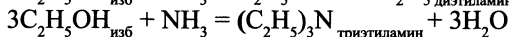
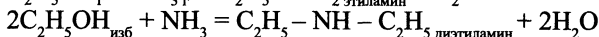
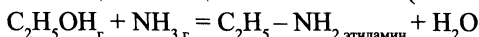
- Реакции замещения с активными металлами:



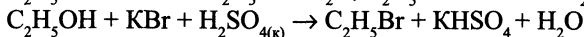
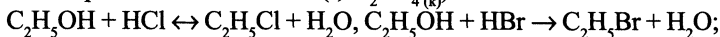
- реакции замещения со щелочами и другими основаниями:



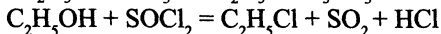
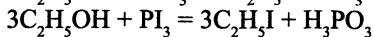
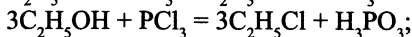
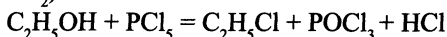
- Реакции замещения с аммиаком (300 °С, кат: Al₂O₃):



- Реакции нуклеофильного замещения с галогеноводородами и бескислородными кислотами (t, H₂SO_{4(к)}):

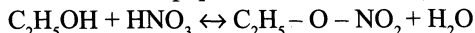


- Реакции замещения с хлорирующими реагентами (PCl₅, PCl₃ и SOCl₂):

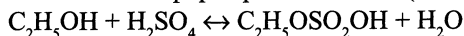


• Реакции этерификации (замещение) с образованием сложных эфиров (кат: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$):

— этиловый эфир азотной кислоты (этилнитрат):



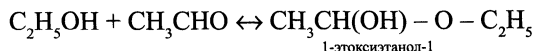
— этиловый эфир серной кислоты (этилсульфат):



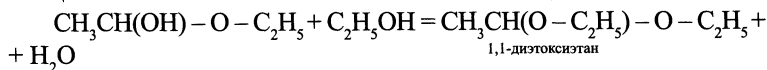
— этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат):



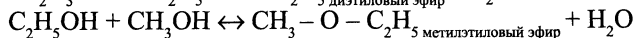
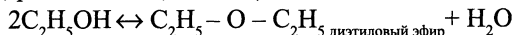
• Реакции присоединения альдегидов с образованием полуацеталей:



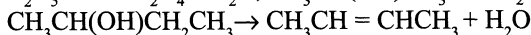
В избытке спирта в присутствии катализатора (HCl) образуются ацетали:



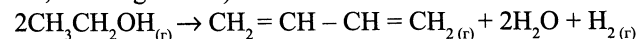
• Реакции дегидратации при $t \leq 140^\circ\text{C}$ (кат: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$) протекают с образованием простых эфиров (межмолекулярная дегидратация, реакции отщепления):



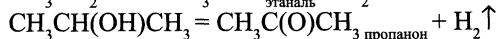
• Реакции дегидратации при $t > 140^\circ\text{C}$ ($170\text{--}180^\circ\text{C}$, кат: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$) протекают с образованием алкенов (внутримолекулярная дегидратация по правилу Зайцева, реакции отщепления):



• Реакции одновременной дегидратации и дегидрирования (425°C , кат: MgO/ZnO):

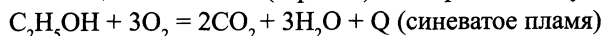


• Реакции дегидрирования с одновременным разрывом связей $\text{O} - \text{H}$ и $\text{C} - \text{H}$ (первичные спирты образуют альдегиды, а вторичные — кетоны; t , кат: Cu или ферменты; внутримолекулярное окисление-восстановление):

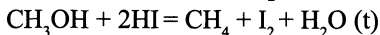


Внимание! Третичные спирты не дегидрируются.

• Реакции окисления (горение) кислородом воздуха:



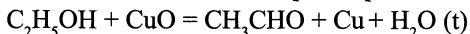
- Восстановление спиртов:



Окисление первичных спиртов сильными окислителями

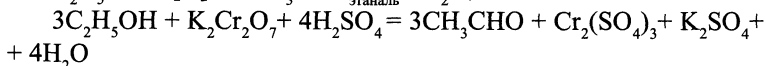
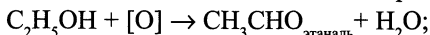
Окисление первичных спиртов сильными окислителями приводит к образованию альдегидов, которые легко окисляются до кислот, поэтому альдегиды из первичных спиртов получают окислением при температуре кипения альдегида. Испаряясь, альдегиды не успевают окислиться. С избытком окислителя (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в любой среде первичные спирты окисляются до карбоновых кислот или их солей, а вторичные — до кетонов. Третичные спирты в этих условиях не окисляются, а метиловый спирт окисляется до углекислого газа. Все реакции идут при нагревании:

- Неполное окисление при нагревании:

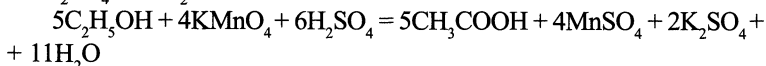
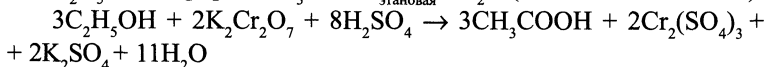


$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (t, кат: Cu, в организме этот процесс идет под действием ферментов)

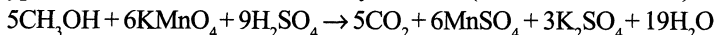
- Неполное окисление в кислой среде и на холоду:



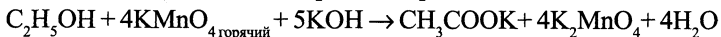
• При использовании концентрированных растворов окислителей и при нагревании альдегиды далее окисляются до кислот:



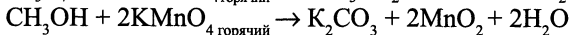
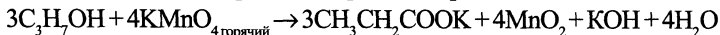
— при этих условиях муравьиный альдегид легко окисляется до муравьиной кислоты и далее до угольной (полное окисление):



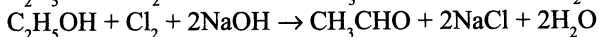
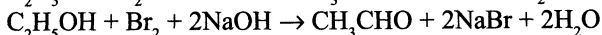
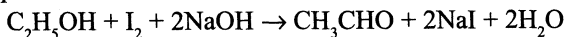
— окисление в щелочной среде с образованием солей:



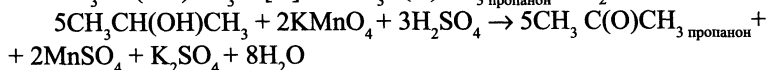
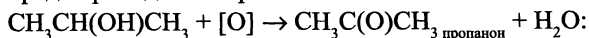
— окисление в нейтральной среде с образованием солей:



• Реакции окисления первичных спиртов щелочными растворами галогенов основаны на образовании солей йодно-, бромно- и хлорноватистой кислот, которые являются сильными окислителями. Однако их концентрация в растворе незначительна, поэтому спирты окисляются до альдегидов:



• Окисление вторичных спиртов сильными окислителями в кислой среде приводит к образованию кетонов:



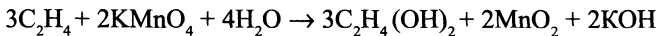
Внимание! Окисление третичных спиртов возможно только при очень жестких условиях.

8. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

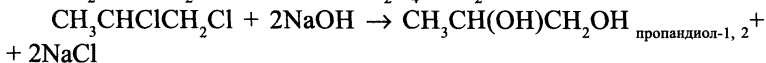
Предельные двухатомные спирты — гликоли с общей формулой $C_nH_{2n}(OH)_2$, простейший представитель — этиленгликоль — ядовит; простейший представитель трехатомных спиртов — глицерин, общая формула $C_nH_{2n-1}(OH)_3$; бесцветные сиропообразные жидкости, растворимость и кислотные свойства выше, чем у одноатомных спиртов, индикатор не окрашивают, характерно образование межмолекулярной водородной связи, что обуславливает их относительно высокие температуры кипения.

Получение

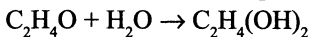
- По реакции Вагнера:



- щелочным гидролизом дигалогеналканов:



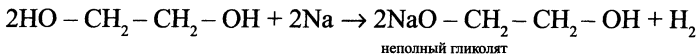
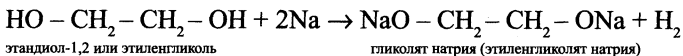
- ♦ каталитической гидратацией этиленоксида:



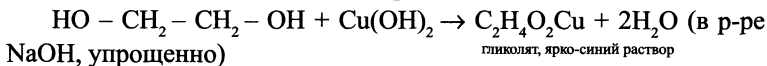
Химические свойства двухатомных спиртов

Реакции замещения атомов водорода:

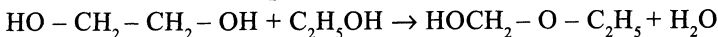
- ♦ **С АКТИВНЫМИ МЕТАЛЛАМИ:**



- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в многоатомных спиртах (качественная реакция на многоатомные спирты):

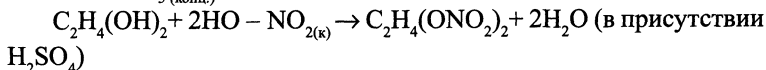


- с одноатомными спиртами образуются простые эфиры:

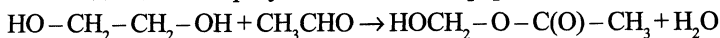


(в кислой среде)

- с HNO_3 (конц.) образуется сложный эфир:



- с альдегидами образуются сложные эфиры:



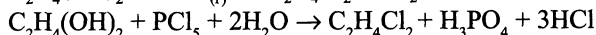
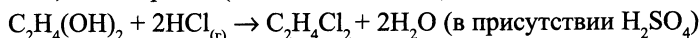
Реакции замещения гидроксильных групп:

- с галогеноводородами и хлорирующими агентами образуются:

— этиленхлоргидрин:

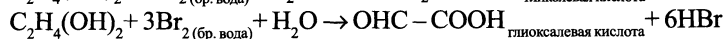
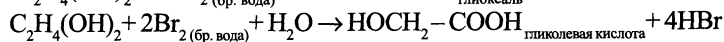
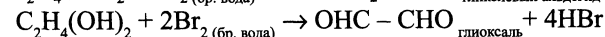
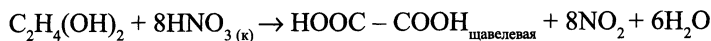


— 1,2-дихлорэтан (полное замещение):

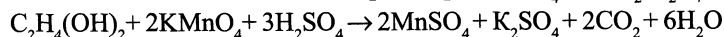


Реакции окисления:

- мягкое окисление:



- жесткое окисление в кислом растворе KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



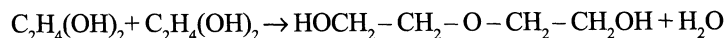
Реакции отщепления:

- внутримолекулярная дегидратация с образованием альдегида:



- межмолекулярная дегидратация с образованием диэтилен-

гликоля:



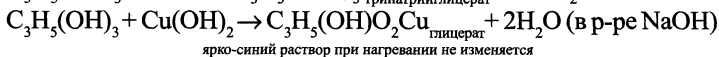
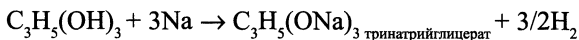
Предельные трехатомные спирты $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$

глицерин: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ или $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)$

(1, 2, 3-тригидроксипропан или пропантриол-1, 2, 3)

Реакции замещения водорода гидроксильной группы

• Реакции с активными металлами и гидроксидами тяжелых металлов:



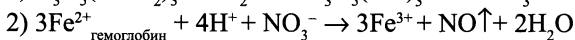
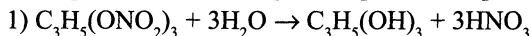
• Реакции с кислотами с образованием сложных эфиров (этерификация):



• Разложение нитроглицерина со взрывом:

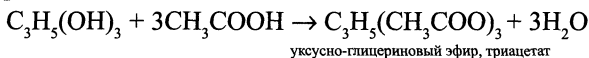


При приеме нитроглицерина в организме протекают процессы:

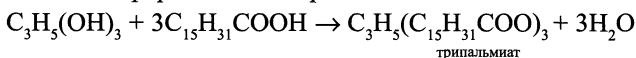


NO в крови расширяет сосуды и облегчает боли при стенокардии.

• Реакции с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров:

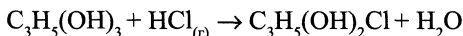


Сложные эфиры высших карбоновых кислот называют **жирами**:

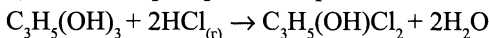


Реакции замещения гидроксильной группы галогеноводородами или галогенидами фосфора:

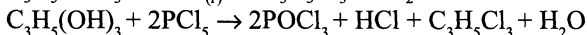
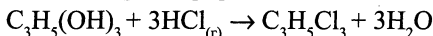
1) 2-хлоргидрин (моноклоргидрин) глицерина (преимущественно):



2) 1, 2-дихлоргидрин глицерина:



3) 1, 2, 3-трихлорпропан:



Реакция отщепления

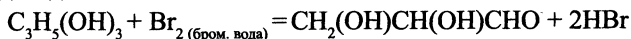
- Дегидратация с образованием токсичного акролеина (t, в присутствии KHSO_4 в качестве водоотнимающего средства):



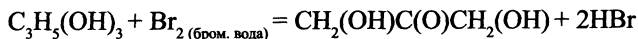
Реакции окисления

Являясь одновременно первичным и вторичным спиртом, глицерин при окислении образует смесь соответствующего альдегида и кетона и даже кислоту.

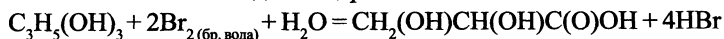
- Мягкое окисление первичного углерода до глицеринового альдегида:



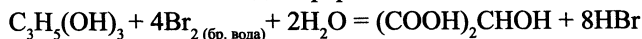
- Мягкое окисление вторичного углерода до 1, 2-дигидроксиацетона:



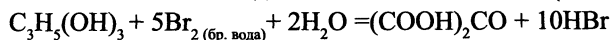
- Мягкое окисление до глицериновой кислоты:



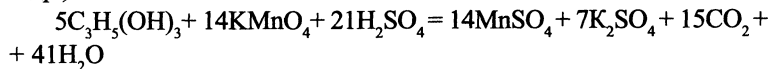
- Мягкое окисление до тартрановой кислоты:



- Мягкое окисление до мезоксалевой кислоты $(\text{COOH})_2\text{CO}$:

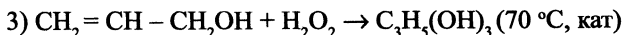
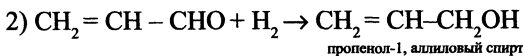


- Жесткое окисление в кислом растворе KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (легко окисляется до углекислого газа и воды, но иногда удается выделить и промежуточные продукты: $\text{HOCH}_2 - \text{COOH}$, $\text{HOOC} - \text{COOH}$ и др.):

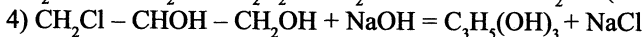
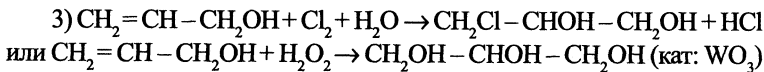
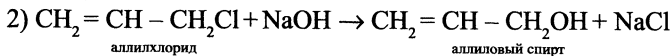
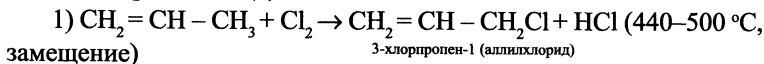


Получение глицерина

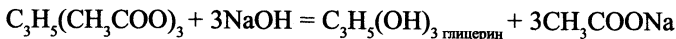
- Из пропилена (1):



- Из пропилена (2):



- Гидролизом жиров (основной способ):

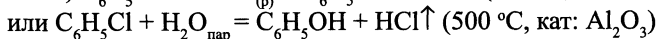
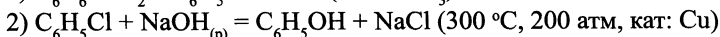
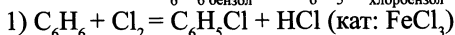


9. ФЕНОЛЫ

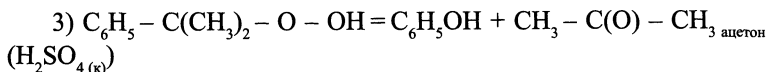
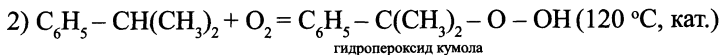
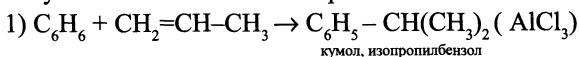
C_6H_5OH — гидроксилбензол (карболовая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество; слабая кислота, слабее уксусной, диссоциирует обратимо по кислотному типу (отличие от спиртов), не окрашивает лакмус; антисептик, содержится в черном чае, ядовит, малорастворим в воде; OH -группа — орто- и параориентант; характерна изомерия: положения заместителей в бензольном кольце и изомерия боковой цепи.

Получение фенола

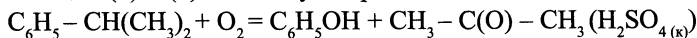
• По схеме: C_6H_6 бензол $\rightarrow C_6H_5Cl$ хлорбензол $\rightarrow C_6H_5OH$ фенол:



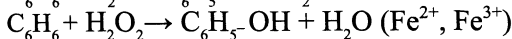
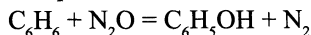
• Кумольным способом из пропилена и бензола:



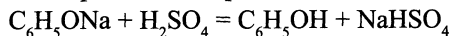
Реакции (2) и (3) можно суммировать:



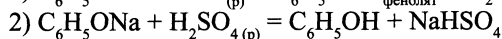
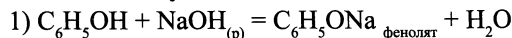
• Прямым окислением бензола:



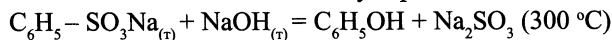
• Из фенолята натрия:



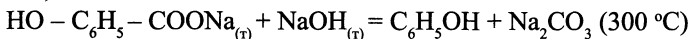
• Из каменноугольной смолы:



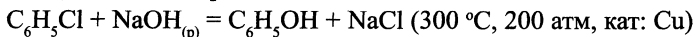
• Сплавлением солей бензолсульфокислоты со щелочами:



- Сплавлением салицилата натрия со щелочью (декарбоксилирование):

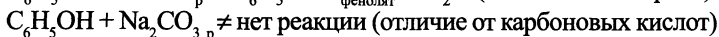
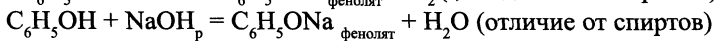
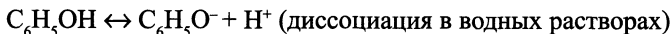


- Щелочным гидролизом галогенбензола:



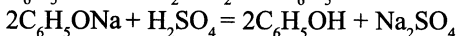
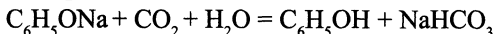
Химические свойства

- Кислотные свойства:



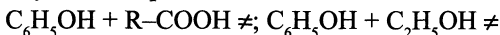
Фенолаты в концентрированных водных растворах гидролизуются очень слабо (отличие от алкоголятов), так как равновесие реакции нейтрализации фенола щелочью сильно смещено вправо (см. выше), поэтому заметный гидролиз может быть только при сильном разбавлении. Спирты же со щелочами не реагируют, поэтому алкоголяты подвергаются сильному гидролизу.

Даже слабая угольная кислота вытесняет карболовую кислоту из растворов солей:

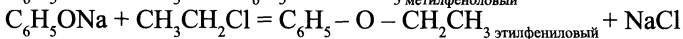
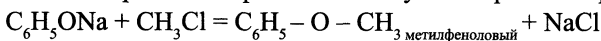


Реакции с образованием простых и сложных эфиров

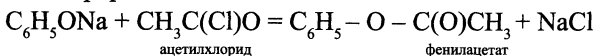
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ непосредственно неэтерифицируется и не взаимодействует со спиртами:



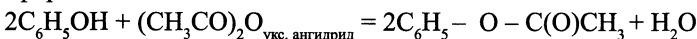
- Алкилированием фенолятов получают простые эфиры:



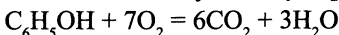
- Из фенолятов и галогенидов карбоновых кислот получают сложные эфиры:



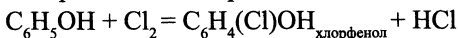
- Из фенола и ангидридов карбоновых кислот получают сложные эфиры:



- Попадая в воду и воздух, фенол окисляется кислородом:

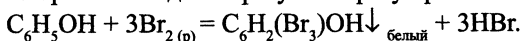


Реакции замещения в бензольном кольце фенола протекают легче, чем в бензоле. Это объясняется тем, что галогенирование идет по двум направлениям с образованием в смеси орто- и параизомеров:

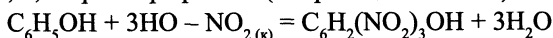


Записывать оба продукта в одну реакцию нельзя, так как в зависимости от температуры они могут образоваться в различных соотношениях. При комнатной температуре в основном образуется о-хлорфенол.

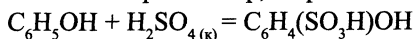
С бромной водой образуется сразу трехзамещенный продукт:



- Нитрование протекает в присутствии $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ с образованием 2, 4, 6-тринитрофенола (пикриновая кислота) желтого цвета:

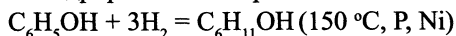


- Сульфирование (в смеси соотношение орто- и парафенолсульфо-кислот определяется температурой реакции: при 25 °С образуется в основном ортоизомер, а при 100 °С — параизомер):

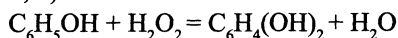


Реакции присоединения с разрывом π -кольца

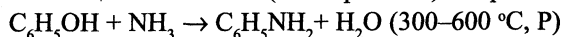
- Гидрирование с образованием циклогексанола:



- Реакция окисления с образованием пирокатехина (бензидола-1, 2):



- Реакция с аммиаком (аминирование) с образованием анилина:



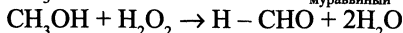
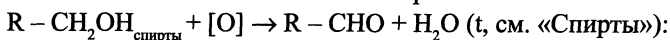
10. АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды — органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу $R - CHO$.

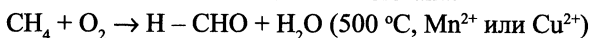
Простейший представитель — метаналь — ядовитый газ, его 40%-ный раствор — формалин; альдегиды $C_2 - C_{14}$ — жидкости, далее — твердые вещества, $C_1 - C_3$ — хорошо растворяются в воде; низшие имеют резкий запах, высшие альдегиды $C_8 - C_{12}$ — душистые вещества; sp^2 -гибридизация атома углерода в альдегидной группе, связь $C - O$ поляризована сильнее, чем в спиртах, и более реакционноспособна; характерна изомерия углеродной цепи и межклассовая изомерия с кетонами.

Получение

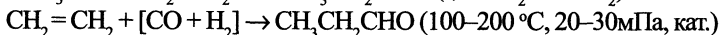
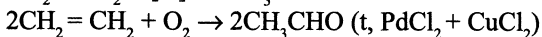
- Каталитическим окислением спиртов:



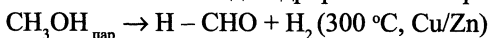
- Каталитическим окислением метана:



- Каталитическим окислением алкенов по схеме



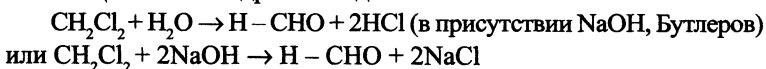
- Каталитическим дегидрированием первичных спиртов:



- Каталитической гидратацией ацетилен (реакция Кучерева):



- Щелочным гидролизом дигалогеналканов:



CH_3CHCl_2 (1,1-дихлорэтан) + 2NaOH $\rightarrow$ CH₃ – CHO + 2NaCl (жесткие условия)

• Пиролизом:

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{Ca} - \text{O} - \text{CHO}$ $\xrightarrow{\text{ацетат-формат}}$ CH₃CHO + CaCO₃ (t)
 2HCOOH $\rightarrow$ H – CHO + CO₂ + H₂O (400 °С, кат., пиролиз)

Химические свойства

• Окисление альдегидов сильными окислителями в кислой среде:

$\text{R} - \text{C}(\text{O})\text{H} + [\text{O}] \rightarrow \text{R} - \text{COOH}$:

$5\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$5\text{HCHO} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

• Окисление альдегидов сильными окислителями в нейтральной среде:

$\text{R} - \text{C}(\text{O})\text{H} + [\text{O}] \rightarrow \text{R} - \text{COOH} + \text{R} - \text{COOK}$:

$3\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:

Щелочь, образующая в ходе реакции, нейтрализует часть кислоты с образованием соли;

$3\text{HCHO} + 4\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KHCO}_3 + 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:

щелочь, которая образуется в ходе реакции, нейтрализует углекислый газ с образованием кислых и средних солей;

• Окисление альдегидов сильными окислителями в щелочной среде:

$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

• Окисление альдегидов мягкими окислителями:

1) бромной водой (обесцвечивание раствора):

$\text{R} - \text{CHO} + \text{Br}_{2(\text{p})} + \text{H}_2\text{O} = \text{R} - \text{COOH} + 2\text{HBr}$:

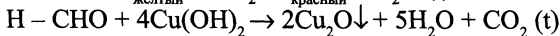
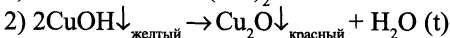
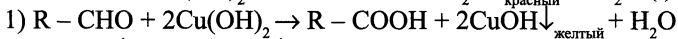
$\text{H} - \text{CHO} + 2\text{Br}_{2(\text{p})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{HBr}$

2) аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала» — качественная реакция на альдегиды):

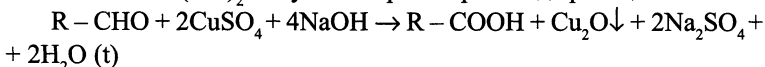
$\text{R} - \text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} = \text{R} - \text{COOH} + 2\text{Ag}\downarrow$ (t, упрощенная запись) или
 $\text{CH}_3\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONH}_4 + 2\text{Ag}\downarrow + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (t)

$\text{HCHO} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{Ag}\downarrow + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t):
 метановая кислота быстро окисляется до углекислого газа, который и дает соли\$

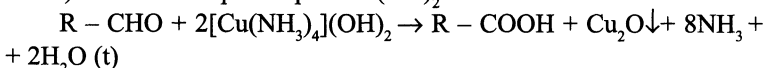
3) свежеосажденным $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow_{\text{голубой}}$ (качественная реакция на альдегиды):



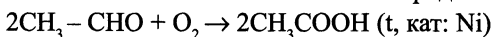
Обычно $Cu(OH)_2$ получают в растворе в ходе реакции:



4) аммиачным раствором $Cu(OH)_2$:

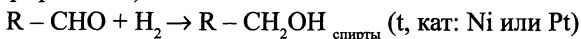


• Каталитическое окисление кислородом воздуха:

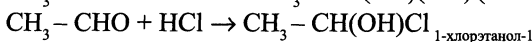
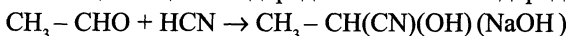


Реакции присоединения к карбонилу с разрывом π -связи

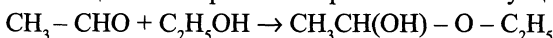
• Каталитическое восстановление альдегидов водородом (гидрирование):



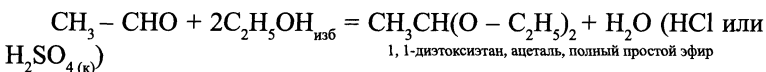
• Реакции с циановодородом и галогеноводородами:



• Реакции со спиртами с образованием полуацеталей:

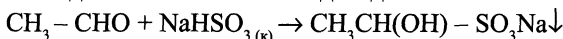


1-этоксизэтанол-1, полуацеталь, неполный простой эфир

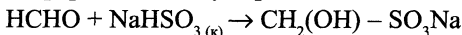


• Присоединение гидросульфита:

— выделение и очистка альдегида:

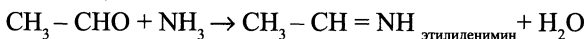


— формальдегидсульфоксилат — для синтеза лекарств:



Реакции замещения кислорода карбонильной группы

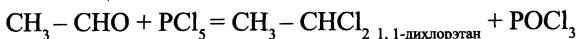
• замещение остатком аммиака:



Уротропин (гексаметилентетрамина) — дезинфицирующее средство.



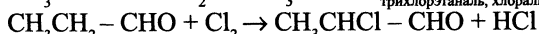
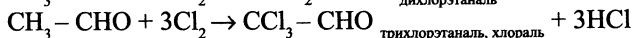
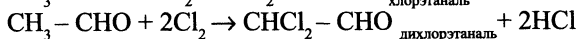
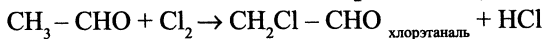
- Замещение галогенами:



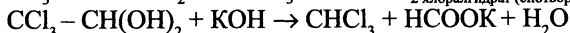
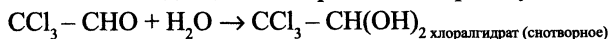
- Замещение остатком гидросиламина:



Реакции замещения в радикале (t, кат: Ni)

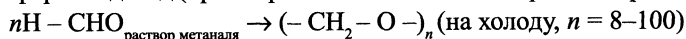


- Галогенальдегиды подвергаются гидролизу:

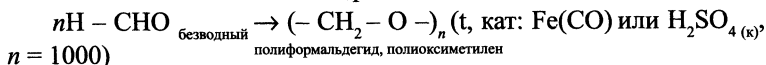


Полимеризация

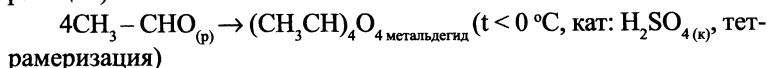
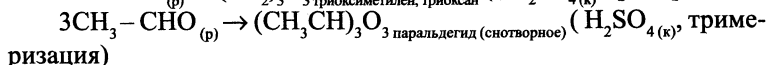
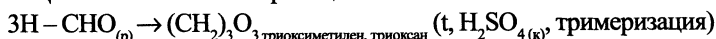
При стоянии или испарении (концентрировании) образуется параформальдегид (при нагревании имеет место обратный процесс):



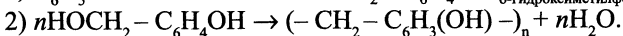
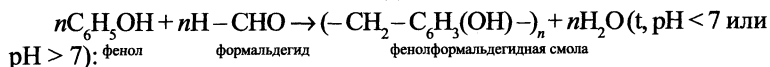
- Каталитическая полимеризация:



- Циклическая полимеризация:



Поликонденсация



Бензойный альдегид, бензальдегид (C₆H₅-CHO)

Бесцветная жидкость с запахом горького миндаля; легко окисляется на воздухе до кристаллов бензойной кислоты; в виде гликозида

содержится в горьком миндале, листьях черемухи, косточках абрикосов, персиков, слив.

Схема получения C_6H_5-CHO окислением толуола:

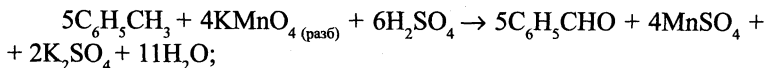
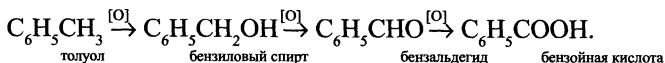
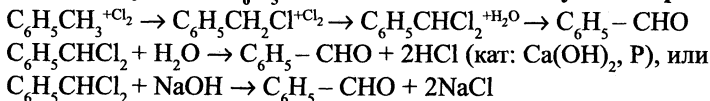
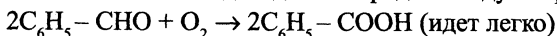


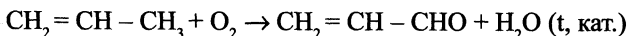
Схема получения C_6H_5-CHO окислением толуола хлором:



Окисление бензальдегида кислородом воздуха при стоянии:



Непредельные альдегиды

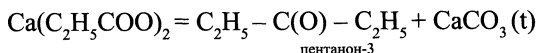
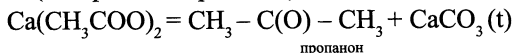


11. КЕТОНЫ

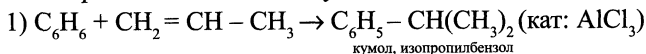
Для кетонов характерны изомерии: углеродной цепи, положения карбонильной группы и межклассовая с альдегидами следующие виды. Низшие кетоны — жидкости, высшие — твердые вещества; ацетон — хорошо растворимая в воде бесцветная жидкость, растворимость остальных уменьшается с увеличением M_r ; характерна sp^2 -гибридизация атома углерода в карбонильной группе, sp^3 -гибридизация остальных углеродных атомов, карбонильная группа — $C=O$ — реакционно-способна.

Получение кетонов

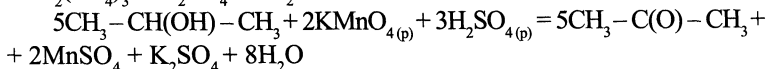
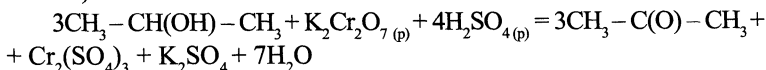
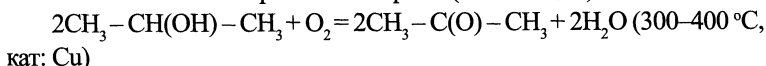
- Из кальциевых солей карбоновых кислот путем сухой перегонки (декарбосилирование):



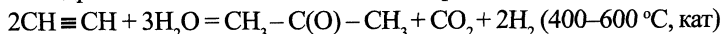
- из пропилена и бензола кумольным способом:



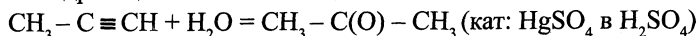
- окислением вторичных спиртов (не выгодно):



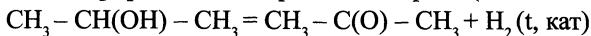
- гидратацией ацетиленом водяным паром:



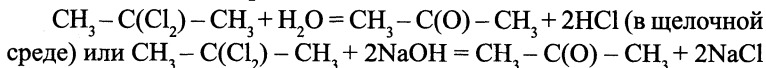
- гидратацией гомологов ацетилена:



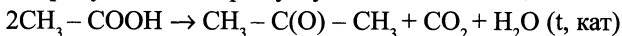
- дегидрированием вторичных спиртов (невыгодно):



- щелочным гидролизом дигалогеналканов:



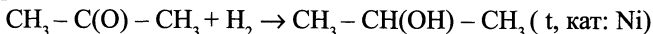
- пропусканием паров уксусной кислоты над катализатором:



Химические свойства

Реакции присоединения по карбонильной группе

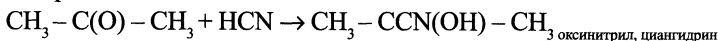
- Каталитическое гидрирование с образованием вторичных спиртов:



ацетон, пропанон, диметилкетон

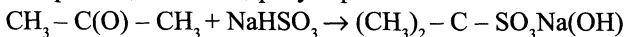
пропанол-2

- Присоединение синильной кислоты:



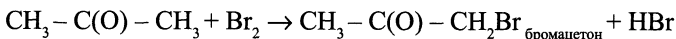
оксинитрил, циангидрин

- Присоединение гидросульфита:

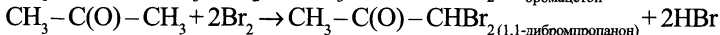


Реакции замещения атомов водорода в α-положении в радикалах

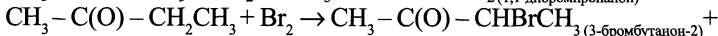
дикалах



бромацетон

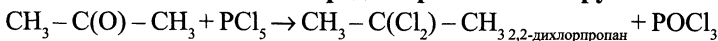


2 (1,1-дибромпропанон)



+ 2HBr.

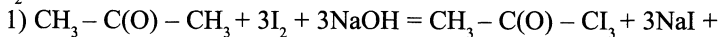
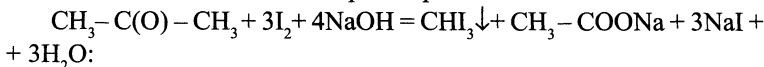
Реакции замещения кислорода карбонильной группы



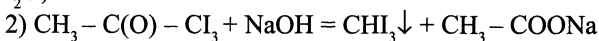
2,2-дихлорпропан

Реакции окисления кетонов

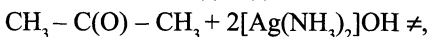
- окисление щелочными растворами галогенов:



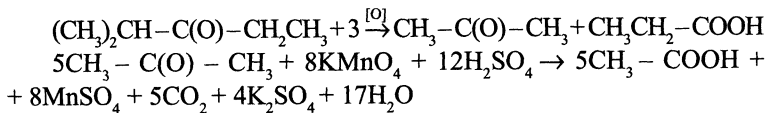
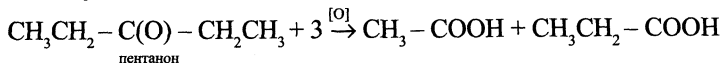
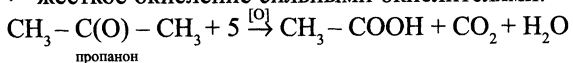
1,1,1-трийодапропанон



- отличие от альдегидов:



- жесткое окисление сильными окислителями:



12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

$C_nH_{2n+1}COOH$ — предельные кислоты; низшие ($C_1 - C_3$) — хорошо растворимые в воде подвижные жидкости с резким запахом, $C_4 - C_9$ — плохо растворимые в воде маслянистые жидкости с резким запахом, высшие (C_{10}) — нерастворимые в воде твердые вещества без запаха; сила кислот и растворимость убывают по мере увеличения молекулярной массы: метановая — кислота средней силы, в 10 раз сильнее уксусной, остальные — слабые; ароматические кислоты сильнее алифатических; характерно наличие межмолекулярной водородной связи; характерна только изомерия углеродной цепи, изомерны сложным эфирам; $C_nH_{2n}COOH$ — непредельные кислоты с одной двойной связью.

Гомологический ряд карбоновых кислот

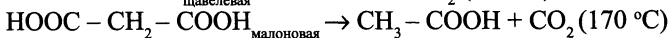
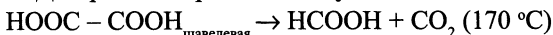
$HCOOH$	муравьиная	метановая
CH_3COOH	уксусная	этановая
C_2H_5COOH	пропионовая	пропановая
C_3H_7COOH	масляная	бутановая
C_4H_9COOH	валериановая	пентановая
$C_5H_{11}COOH$	капроновая	гексановая
$C_{10}H_{21}COOH$	—	ундекановая
$C_{11}H_{23}COOH$	—	додекановая
$C_{15}H_{31}COOH$	пальмитиновая	гексадекановая
$C_{17}H_{35}COOH$	стеариновая	октадекановая
$HOOC - COOH$	щавелевая	этандиовая
$HOOC - CH_2 - COOH$	малоновая	пропандиовая
$HOOC - (CH_2)_2 - COOH$	янтарная	бутандиовая
$CH_3CH(OH)COOH$	молочная	2-гидроксипропановая
$CH_2 = CHCOOH$	акриловая	пропеновая
$C_{17}H_{33}COOH$	олеиновая	октадекеновая
$C_{17}H_{31}COOH$	линолевая	октадекадиеновая, витамин F
$C_{17}H_{29}COOH$	линоленовая	октадекатриеновая, витамин F

Получение карбоновых кислот

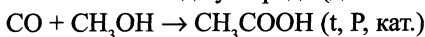
- Из солей карбоновых кислот:



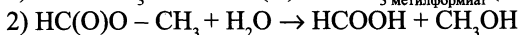
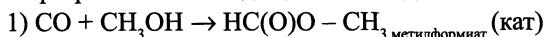
- Декарбоксилированием двухосновных кислот:



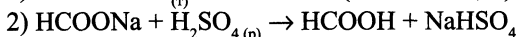
- Из монооксида углерода (дешевый промышленный метод):



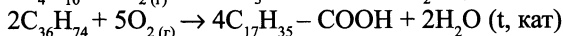
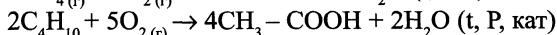
— разработан более дешевый метод:



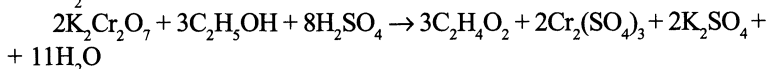
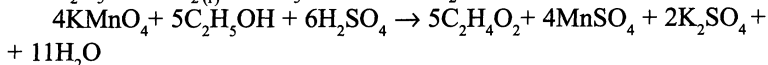
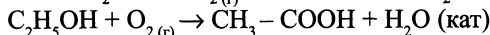
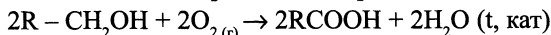
— в расплаве щелочи (в промышленности):



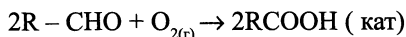
- Окислением углеводов (в промышленности):



- Окислением первичных спиртов:



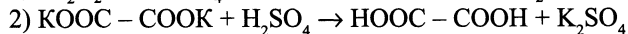
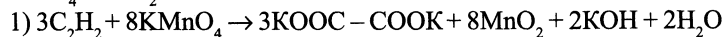
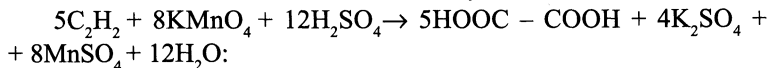
- Каталитическим окислением альдегидов:



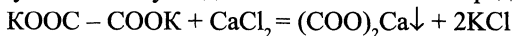
- Окислением этандиола-1, 2 получают щавелевую кислоту:



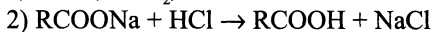
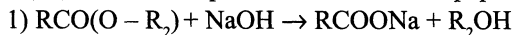
- Мягким окислением ацетилена получают щавелевую кислоту:



Щавелевая кислота в виде соли обнаружена в щавеле; белое кристаллическое вещество, значительно сильнее одноосновных карбоновых кислот; ее кальциевая соль труднорастворима в воде, поэтому ее используют для количественного определения кальция:



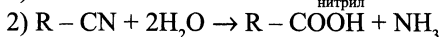
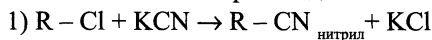
• Щелочным гидролизом сложных эфиров (омыление):



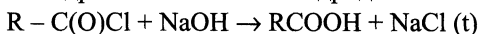
• Щелочным гидролизом трехгалогенпроизводных:



• Из моногалогенпроизводных:



• Гидролизом галогенангидридов:



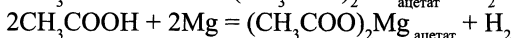
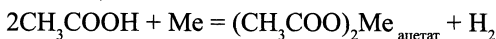
• Оксосинтезом:



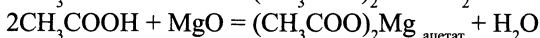
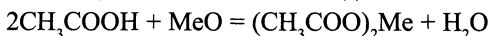
Химические свойства

Кислотные свойства:

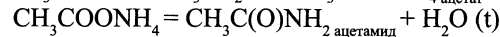
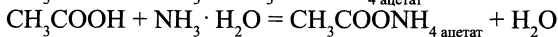
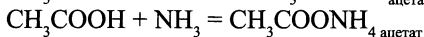
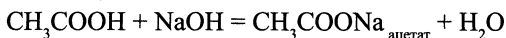
• Реакции с активными металлами:



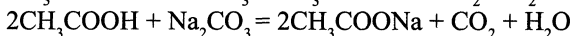
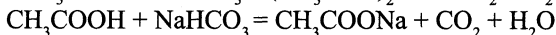
• Реакции с основными оксидами:



• Реакции с основаниями:



• Реакции с солями более слабых кислот, чем уксусная:



Реакции замещения водорода в α -положении в радикале:



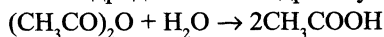


Реакции с участием ОН-группы:

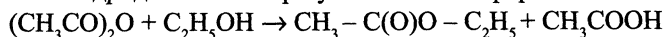
• межмолекулярная дегидратация (t, P_2O_5 или H_2SO_4) с образованием ангидридов кислот:



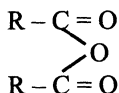
— ангидриды кислот гидролизуются:



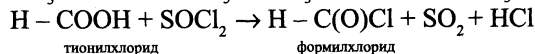
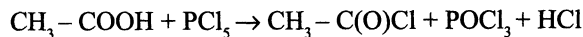
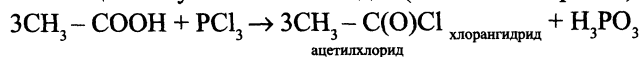
— ангидриды кислот образуют сложные эфиры:



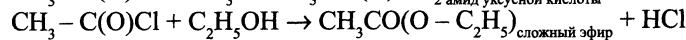
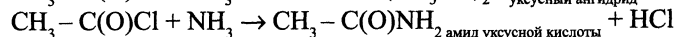
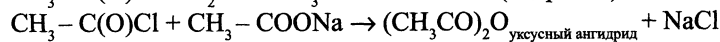
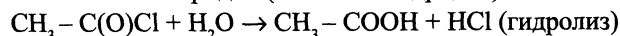
Формула ангидридов кислот:



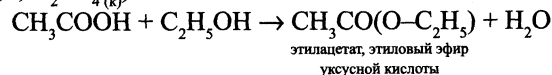
• Реакции получения галогенидов (галогенангидридов) кислот:



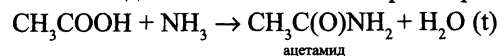
— свойства хлоридов (галогенангидридов):



• Реакция этерификации (со спиртами образуют сложные эфиры, t, H_2SO_4 (к)):

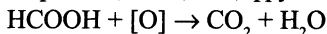


• Взаимодействие с аммиаком при нагревании:

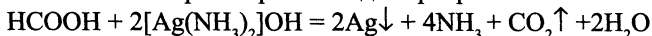


Реакции окисления, характерные только для метановой кислоты

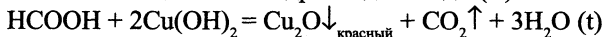
Муравьиная кислота обладает антисептическим действием. Подобно альдегидам обладает сильными восстановительными свойствами; содержится в теле муравьев, комаров, едких выделениях пчел, крапиве, хвое, ели, фруктах, поте, моче и крови.



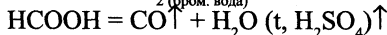
- Аммиачным раствором оксида серебра:



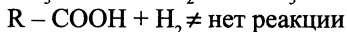
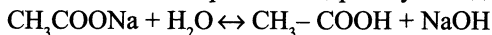
- Свежеосажденным гидроксидом меди (II):



- Бромной водой:

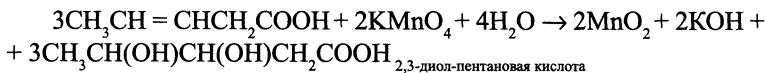


Соли кислот подвергаются гидролизу и создают щелочную среду:

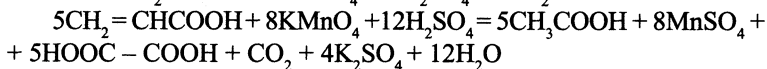
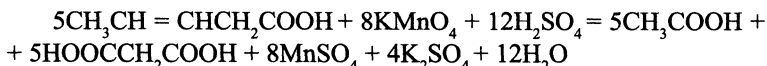


Окисление непредельных карбоновых кислот

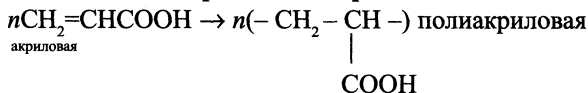
- Мягкое окисление:



- Жесткое окисление с разрывом двойной связи с образованием кислот и/или кетонов:



Полимеризация непредельных кислот

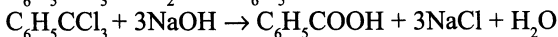
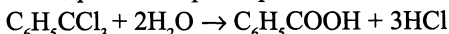


Ароматические кислоты

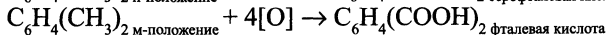
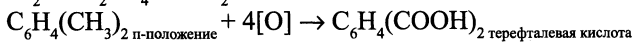
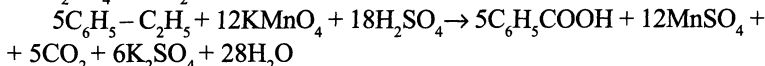
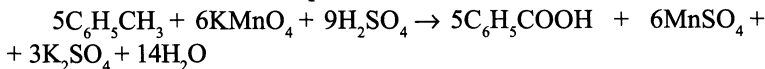
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — бензойная кислота, бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, хорошо — в горячей; обладает бактерицидными свойствами; образует соли и сложные эфиры; $-\text{COOH}$ — метаориентант (электроноакцептор).

Способы получения

- Гидролизом трихлорметилбензола

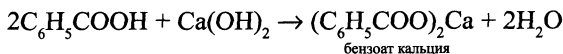
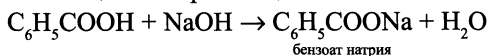


- Окислением алкилпроизводных бензола:

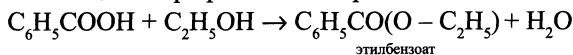


Свойства

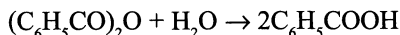
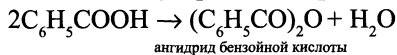
- Реакции нейтрализации:



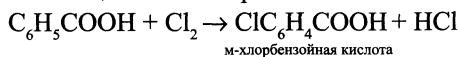
- Реакции этерификации с образованием сложных эфиров:



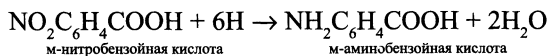
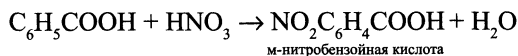
- Межмолекулярная дегидратация (t, кат.: P_2O_5 или H_2SO_4):



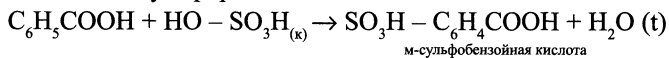
- Реакции галогенирования:



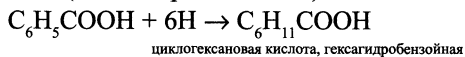
- Реакции нитрования и восстановление нитробензойной кислоты:



- Реакции сульфирования:



- Реакция восстановления с образованием циклогексановой кислоты (гексагидробензойная):



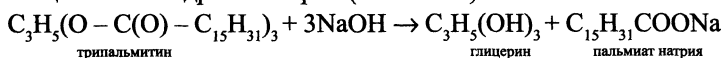
13. МЫЛА

Мыла — соли высших жирных карбоновых кислот ($C_{10} - C_{18}$). Натриевые, калиевые и аммониевые соли — растворимые в воде мыла, нерастворимые мыла — соли Ca, Mg, Ba и других; калиевые — жидкие мыла, натриевые — твердые: пальмитиновые и стеариновые мыла: $C_{15}H_{31}COONa$ и $C_{17}H_{35}COONa$ и $C_{15}H_{31}COOK$ и $C_{17}H_{35}COOK$. Мыла — поверхностно-активные вещества, повышающие смачивающее действие воды. Первым моющим средством, сознательно примененным человеком, была водная вытяжка древесной золы, содержащая *поташ* (карбонат калия). Поташ в большом количестве содержится в стеблях подсолнечника (50%), ботве картофеля (60%) и в полыни (75%).

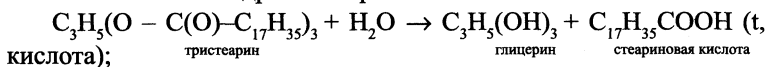
Получение мыла

Из жиров:

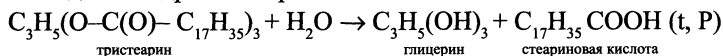
- щелочной гидролиз жиров (омыление):



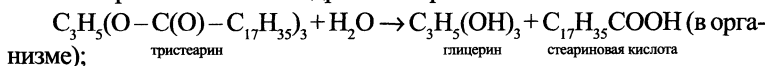
- Кислотный гидролиз жиров:



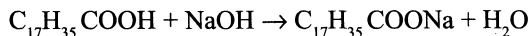
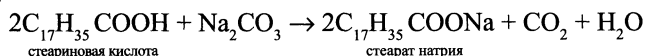
- Водный гидролиз жиров:



- Ферментативный гидролиз жиров:



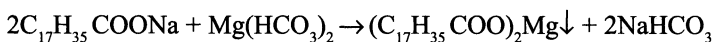
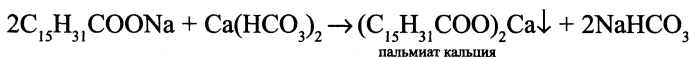
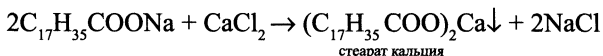
Высшие жирные кислоты далее переводят в мыла действием соды или NaOH:



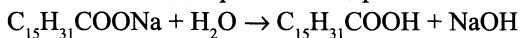
Мыло отделяют от глицерина добавлением в полученный жидкий продукт хлорида натрия. При этом происходит высаливание — мыльная масса всплывает.

Химические свойства

• В жесткой воде моющие свойства ослабляются вследствие образования малорастворимых солей кальция и магния и расходования мыла:

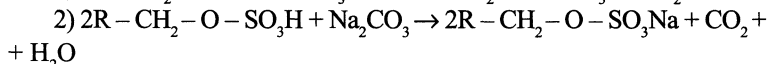
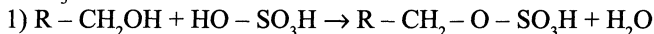


• В мягкой воде протекает гидролиз:



Образовывающаяся щелочь эмульгирует, частично гидролизует и разлагает жиры с образованием растворимых продуктов и способствует отделению частиц грязи от поверхности материала. Карбоновые кислоты с водой образуют пену, которая захватывает частицы грязи. В жесткой воде мыло не пенится, так как стеариновая и пальмитиновая кислоты образуют нерастворимые соли (см. выше). Мыла нельзя использовать в кислых растворах, так как происходит выпадение осадка нерастворимых жирных кислот.

Синтетические моющие средства — это натриевые соли кислых сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты $R - CH_2 - O - SO_3Na$:



Они не утрачивают моющее действие в жесткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли растворимы в воде.

14. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

$R - O - R'$ — простые эфиры, $RC(O) - OR'$ — сложные эфиры, бесцветные легкокипящие жидкости с фруктовым запахом; высшие сложные эфиры ($C_{16} - C_{36}$) — воскообразные (пчелиный воск) вещества, плохо растворяются в воде; характерна изомерия цепи, положения группы ($-C(O)O-$) и межклассовая изомерия с кислотами.

Жиры (триглицериды) — сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот; животные жиры — твердые жиры насыщенных кислот (исключение рыбий жир), растительные жиры — жидкие жиры (масла) ненасыщенных кислот (исключение кокосовое масло); жиры обладают наибольшим запасом энергии по сравнению с белками и углеводами.

Некоторые сложные эфиры:

Муравьиноамиловый, амиловый эфир муравьиной кислоты, амилформиат с запахом **вишни**: $HC(O)O - C_5H_{11}$.

Муравьиноэтиловый, этиловый эфир муравьиной кислоты, этилформиат с запахом **рома**: $HC(O)O - C_2H_5$.

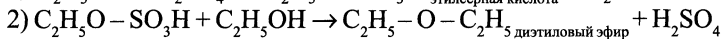
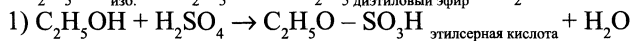
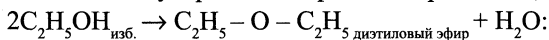
Уксусноамиловый, амиловый эфир уксусной кислоты, амилцетат с запахом **бананов**: $CH_3-C(O)O - C_5H_{11}$.

Масляноэтиловый, этиловый эфир масляной кислоты с запахом **абрикосов**: $CH_3(CH_2)_2C(O)O - C_2H_5$.

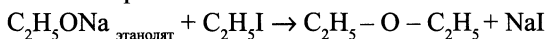
Маслянобутиловый, бутиловый эфир масляной кислоты с запахом **ананасов**: $CH_3(CH_2)_2C(O)O - C_4H_9$.

Получение простых эфиров

- Межмолекулярная дегидратация при $140^\circ C$, кат: H_2SO_4 (к):

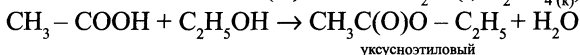
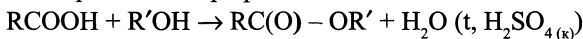


- Алкилирование алкоголятот:

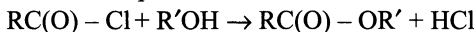


Получение сложных эфиров

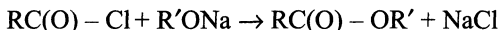
- По реакции этерификации:



- Из ангидридов кислот:



хлорангидрид кислоты



хлорангидрид кислоты

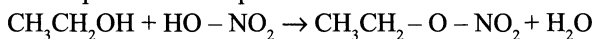


ангидрид кислоты

- Алкилированием солей кислот:

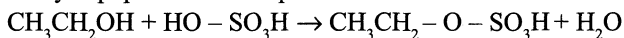


- Нитрованием спиртов:



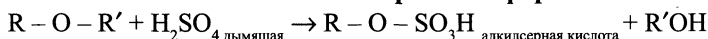
этилнитрат

- Сульфированием спиртов:

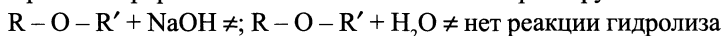


этилсульфат

Химические свойства простых эфиров



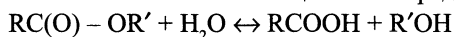
Простые эфиры с остальными кислотами не реагируют:



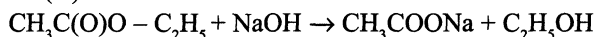
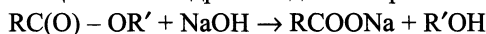
Простые эфиры на свету под действием кислорода воздуха окисляются с образованием пероксидных соединений.

Химические свойства сложных эфиров

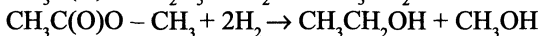
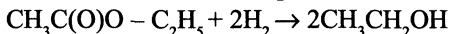
- Омыление в кислой / щелочной средах:



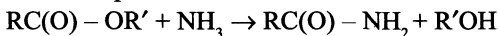
- Щелочной гидролиз идет быстрее:



- Восстановление водородом (кат: $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$):



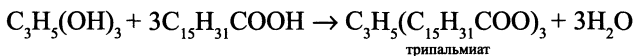
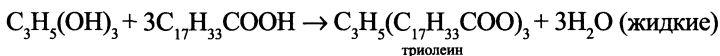
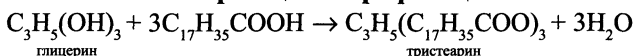
- Аминирование:



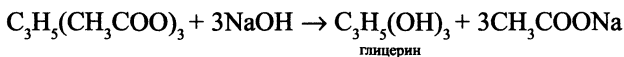
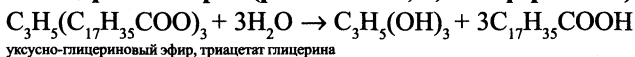
амид кислоты

Получение жиров (триглицериды)

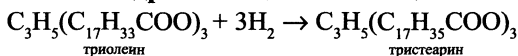
по реакции этерификации



Гидролиз жиров ($\text{pH} < 7$ или t , P , или ферменты)



Гидрогенизация ненасыщенных жиров

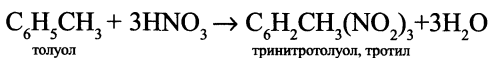
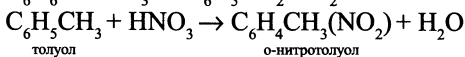
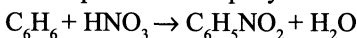


15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

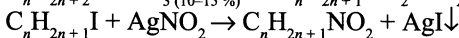
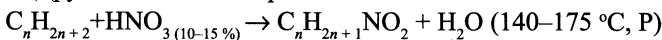
Нитрогруппа NO_2 — метаориентант (электроноакцептор), алкильные группы CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 — орто- и параориентанты (электронодоноры).

Получение

- Нитрованием в присутствии H_2SO_4 :

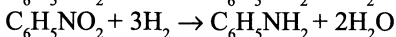
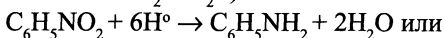
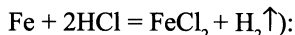


- Другие способы нитрования:



Химические свойства

- Восстановление атомарным водородом (реакция Зинина,

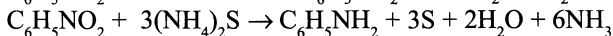
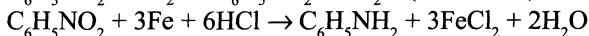
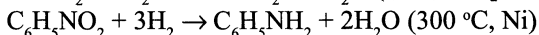
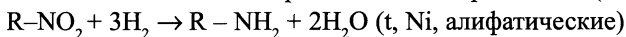


16. АМИНЫ

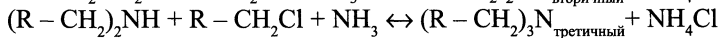
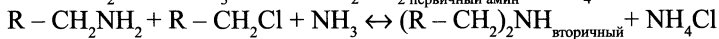
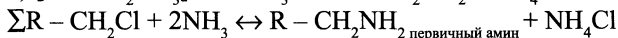
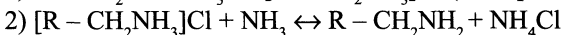
Различают первичные ($(R) - NH_2$), вторичные ($(R_2) - NH$) и третичные ($(R_3) - N$) амины; характерна изомерия цепи и положения аминогруппы; являются слабыми основаниями, основные свойства увеличиваются в ряду $(C_6H_5)_3N < (C_6H_5)_2NH < C_6H_5NH_2 < NH_3 < CH_3 - NH_2 < (CH_3)_2 - NH < (CH_3)_3 - N$, $NH_3 < CH_3 - NH_2 < C_2H_5 - NH_2 < C_3H_7 - NH_2$; алифатические амины создают слабощелочную реакцию водной среды: лакмус окрашивают в синий, фенолфталеин — в малиновый цвет; у ароматических аминов основные свойства выражены очень слабо, они не дают щелочной реакции на лакмус, у $(C_6H_5)_3N$ отсутствуют основные свойства; низшие амины CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$ — хорошо растворимые в воде газообразные вещества с запахом аммиака, средние — летучие жидкости с запахом рыбы, высшие — нерастворимые твердые вещества без запаха; ароматические амины — плохо растворимые или нерастворимые в воде бесцветные жидкости или твердые вещества с неприятным запахом; NH_2 — орто- и параориентант.

Получение

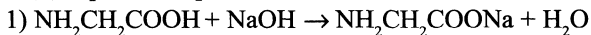
- Восстановлением нитроалканов и нитробензола (Зинин):



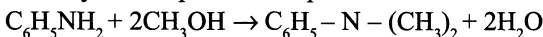
- Аминированием галогеналканов (в спиртовом растворе):



- Декарбоксилированием аминокислот:



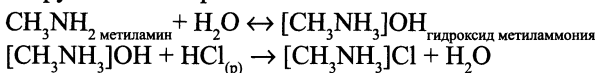
- Получение третичных ароматических аминов:



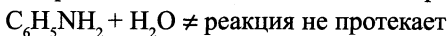
Химические свойства

Основные свойства:

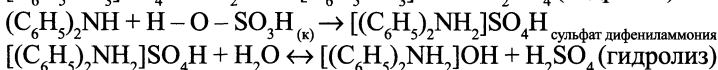
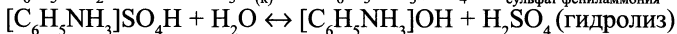
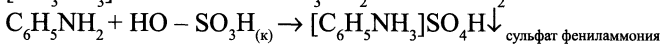
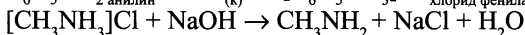
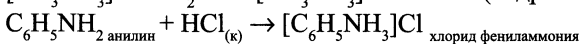
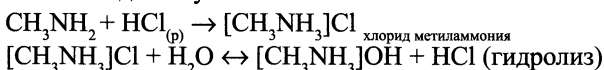
- низшие и средние алифатические амины растворяются в воде и реагируют с ней обратимо:



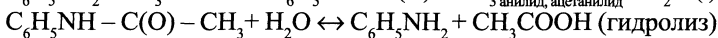
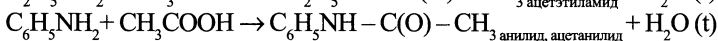
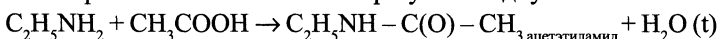
- Ароматические амины с водой не реагируют:



- Взаимодействуют с кислотами:



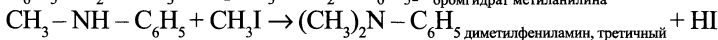
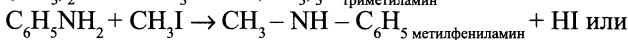
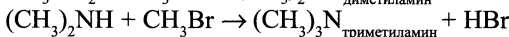
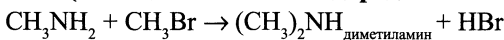
- С карбоновыми кислотами образуют амидную связь:



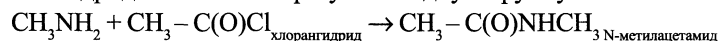
Алкилирование аминов с образованием

вторичных и третичных аминов

(замещение атомов водорода в аминогруппе)



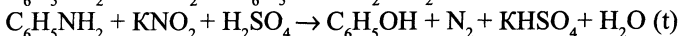
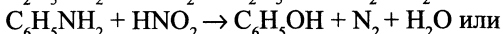
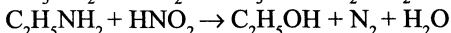
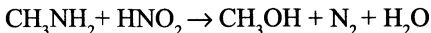
С ангидридами кислот образуют амидную группу:



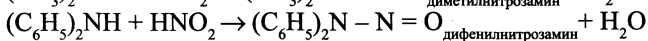
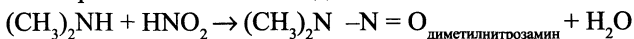
Реакции с азотистой кислотой

Позволяют различить первичные, вторичные и третичные амины:

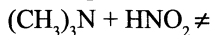
- первичные амины выделяют азот:



- Вторичные амины не выделяют азот:

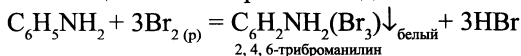


- Нет реакции с третичными аминами:

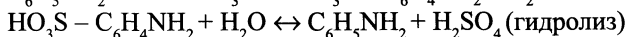
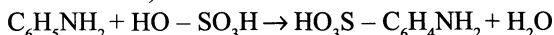


**Реакции замещения атомов водорода
в бензольном ядре ароматических аминов**

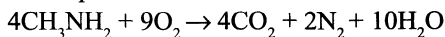
- Обесцвечивание бромной воды:



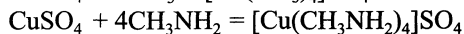
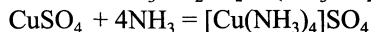
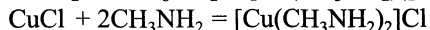
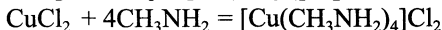
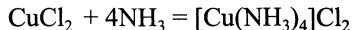
- Сульфирование с образованием пара-сульфакислоты (сульфаниловая кислота):



- Сгорание аминов:

**Реакции с образованием комплексов**

Как и аммиак, алифатические амины
образуют аминокомплексы:

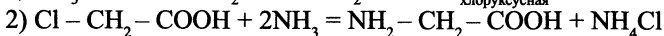
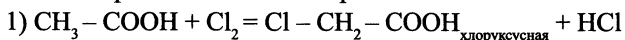


17. АМИНОКИСЛОТЫ

Различают следующие аминокислоты: $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$ — моноаминокарбоновые; $(\text{NH}_2)_2 - \text{R} - \text{COOH}$ — диаминокарбоновые; $\text{NH}_2 - \text{R} - (\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$ — моноаминодикарбоновые; $(\text{NH}_2)_2 - (\text{COOH})_2$ — диаминодикарбоновые. Для аминокислот характерны такие виды изомерии: изомерия углеродного скелета, положения аминогруппы и оптическая; хорошо растворимые в воде бесцветные кристаллические вещества; амфолиты: обладают кислотными (за счет карбоксильной группы) и основными (за счет аминогруппы) свойствами; образуют белки по реакции поликонденсации, $[-\text{C}(\text{O}) - \text{N}(\text{H}) -]$ — пептидная (амидная) группа, $\text{C} - \text{N}$ — пептидная (амидная) связь.

Получение

- Аминированием галогенкарбоновых кислот:



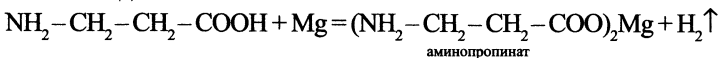
- Гидролизом белков.

Кислотные свойства

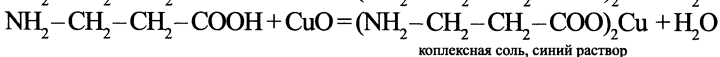
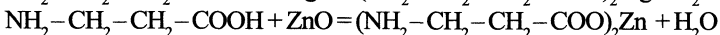
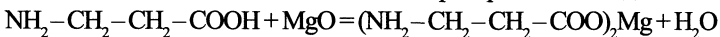
- Взаимодействие с основаниями:



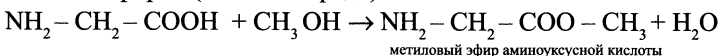
- Взаимодействие с металлами:



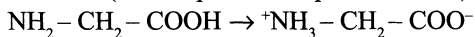
- Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



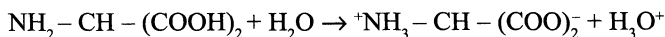
- Взаимодействие со спиртами (этерификация) с образованием сложных эфиров (в кислой среде):



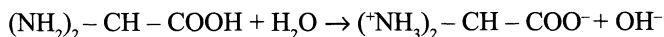
- Внутримолекулярное взаимодействие с образованием внутр-
ренней соли (биполярный нейтральный ион):



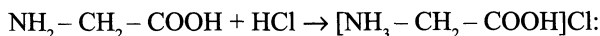
— кислые аминокислоты:



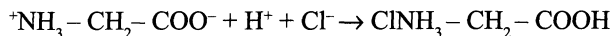
— основные аминокислоты:



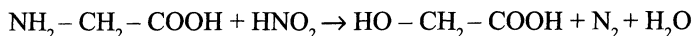
Основные свойства



хлороводород аминоуксусной кислоты



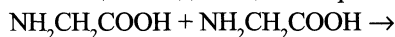
Окислительно-восстановительные свойства



гидроксиуксусная кислота

Специфические реакции α-аминокислот

- Реакции конденсации с образованием дипептидов (t, кат):



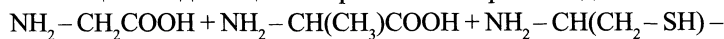
глицин

глицин



дипептид (глицилглицин)

- Реакции конденсации с образованием трипептидов:



— COOH →

глицин

аланин

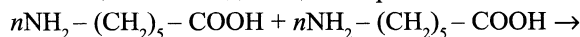
цистеин



—SH) — COOH + 2H₂O

трипептид (глицилаланилцистеин)

- Реакции поликонденсации с образованием полиамидных смол:



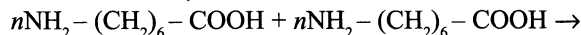
ε-аминокапроновая

ε-аминокапроновая



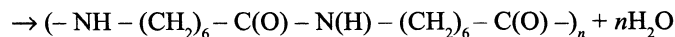
= 1600–2200 г/моль)

капрон



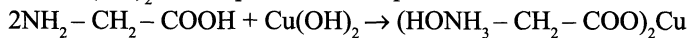
аминоэнантовая

аминоэнантовая

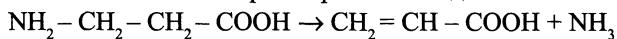


энант

- с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ дают ярко-синее окрашивание:



- α -аминокислоты при нагревании выделяют аммиак:



18. БЕЛКИ

В белках остатки α -аминокислот соединены пептидными (амидными) связями. В состав белков входят остатки лишь 20 различных α -аминокислот; последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи образует первичную структуру; форма полипептидной цепи в пространстве (α -спираль), частично закрепленная водородными связями, образует вторичную структуру; третичная структура образуется складыванием вторичной структуры за счет дисульфидных ($-S-S-$), сложноэфирных ($-O-C(O)-$), солевых мостиков ($^+NH_3-CH_2-COO^-$) и водородных связей; четвертичная структура — способ совместной упаковки нескольких полипептидных цепей. Одни белки растворяются в воде с образованием коллоидных растворов, другие — в разбавленных растворах солей, а некоторые не растворяются вообще; проявляют амфотерные свойства.

Денатурация — разрушение вторичной, третичной и четвертичной структуры белка; протеины (простые белки) при гидролизе образуют только α -аминокислоты, а протеиды (сложные белки) — α -аминокислоты и другие компоненты; в зависимости от соотношения amino-карбоксильных групп белки могут быть кислыми или основными.

Кисотно-основные свойства

(взаимодействуют со щелочами и с кислотами)

- Гидролиз белков протекает с образованием аминокислот (протеины).

Специфические реакции

Осаждение белков:

- обратимое осаждение (высаливание):

1) разбавленный раствор C_2H_5OH + белок $\leftrightarrow$ растворимый осадок белка;

2) соли легких металлов и аммония (Na^+ , K^+ , NH_4^+) + белок $\leftrightarrow$ растворимый осадок белка;

- необратимое осаждение белка:

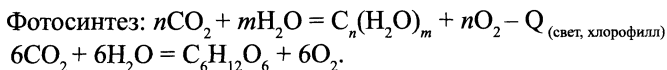
1) концентрированный раствор $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + белок $\rightarrow$ денатурация, осадок белка в воде уже не растворяется;

2) соли тяжелых металлов, концентрированные растворы кислот и щелочей (Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , $\text{HNO}_{3(\text{к})}$, $\text{HCl}_{(\text{к})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$) + белок $\rightarrow$ необратимое свертывание белка, осаждение;

3) белок + $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{разб. р.})}$ + $\text{NaCl} \rightarrow$ свертывание при кипячении;

4) УФ-лучи, нагревание, γ -лучи + белок $\rightarrow$ необратимое свертывание.

19. УГЛЕВОДЫ



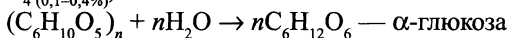
Глюкоза

$$\begin{matrix} O \\ // \end{matrix}$$

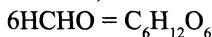
$CH_2(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - C - H$, или $C_6H_{12}O_6$ — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус; альдегидоспирт; существуют линейная, α - и β -циклические формы глюкозы, последние отличаются положением гидроксильных групп в плоскости кольца: в α -форме гидроксильные группы при C_1 (гликозидный гидроксил) и C_2 находятся по одну сторону плоскости, в β -форме — по разные стороны; глюкоза в растениях $\rightarrow$ крахмал, целлюлоза; глюкоза в организме $\rightarrow$ аминокислоты, жиры; глюкоза — сильный восстановитель; изомеры: галактоза, фруктоза; углеводы — основной источник энергии в организме.

Получение глюкозы

• Ферментативный гидролиз крахмала (150–170 °С, кат: H_2SO_4 (0,1–0,4%)):

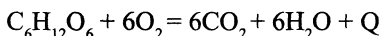


• Из формальдегида методом Бутлерова (в присутствии гашеной извести):

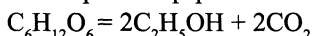


Свойства глюкозы

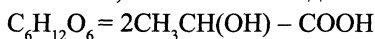
• Окисление:



• Спиртовое ферментативное брожение:



• Молочнокислое брожение (наблюдается при квашении, скисании молока, силосовании под молочнокислые бактерии):



молочная

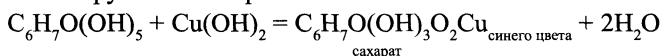
• Маслянокислое брожение:



масляная

• Реакции с участием гидроксильных групп (свойства многоатомных спиртов):

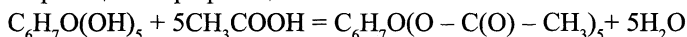
— обнаружение сахара в моче:



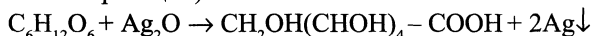
сахарат

синего цвета

— реакция этерификации:

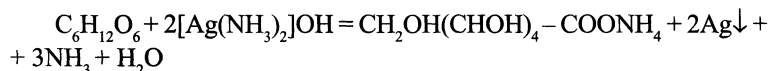


• Восстановительные свойства (сильный восстановитель, качественные реакции):

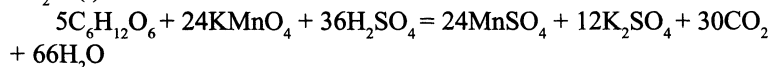


аммиачный

глюконовая



красный



$C_6H_{12}O_6 + Br_2 + H_2O = CH_2OH(CHOH)_4 - COOH + 2HBr$ (обесцвечивание)

$CH_2OH(CHOH)_4 - COOH + 4HNO_3 = HOOC - (CHOH)_4 - COOH + 4NO_2 + 3H_2O$
сахарная кислота (глюконовая)

$C_6H_{12}O_6 + 6HNO_3 = HOOC - (CHOH)_4 - COOH + 6NO_2 + 4H_2O$

• Окислительные свойства:

$C_6H_7O(OH)_5 + H_2 = CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ (кат)
сорбит

• Циклическая форма глюкозы образует простые эфиры в кислой среде:

$C_6H_{12}O_6 + C_2H_5OH = (C_6H_{11}O_5) - O - C_2H_5 + H_2O$ (участвует гликозидный OH)
этиловый эфир α-глюкозы

Фруктоза

$CH_2OH(CHOH)_3C(O)CH_2OH$, или $(C_6H_{12}O_6)$, — изомер глюкозы; кетонспирт, в 3 раза слаще глюкозы, бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; существует в виде линейной и циклической формы; нет реакции «серебряного зеркала»; качественная реакция:

фруктоза + резорцин + $H_2SO_4 \rightarrow$ вишнево-красное окрашивание.

Фруктоза также образует сахараты, сложные эфиры, взаимодействует с водородом с образованием сорбита.

Рибоза

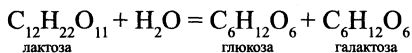
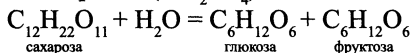
$CH_2OH(CHOH)_3 - CHO(C_5H_{10}O_5) -$ альдегидспирт, белое кристаллическое вещество, растворимое в воде.

Дисахариды

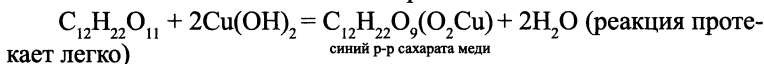
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ относится к олигосахаридам, содержащим от двух до десяти моносахаридов (гексоз); свекловичный или тростниковый сахар — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; в $C_{12}H_{22}O_{11}$ отсутствует альдегидная группа, содержит спиртовые гидроксогруппы и состоит из остатков α-глюкозы и β-фруктозы, связанных за счет гликозидного гидроксила OH; не дает реакцию «серебряного зеркала» и не обладает восстановительными свойствами (отличие от глюкозы); изомеры сахарозы — мальтоза и лактоза — дают реакцию «серебряного зеркала» и восстанавливают $Cu(OH)_2$ за счет гликозидного OH, чего нет в сахарозе.

Свойства сахарозы

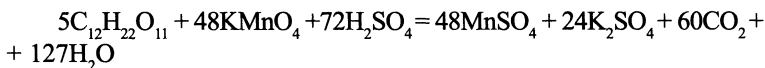
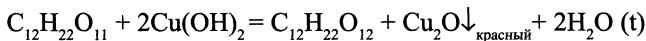
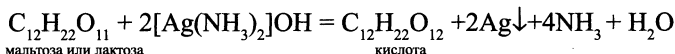
- Гидролиз (t, H_2SO_4):



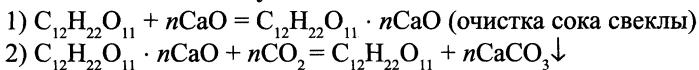
- Свойства многоатомных спиртов:



- Жесткое окисление:

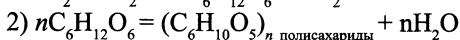
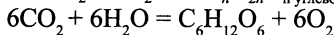
**Восстановительные свойства лактозы и мальтозы**

Эти реакции обусловлены перегруппировкой атомов при C_1 с образованием линейной альдегидной формы; для сахарозы эти реакции нехарактерны из-за отсутствия гликозидного гидроксила при C_1 .

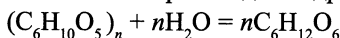
Получение из свеклы**Полисахариды**

Крахмал и целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ — природные полимеры, молекулы которых состоят из звеньев $C_6H_{10}O_5$ — остатков молекулы глюкозы: крахмал состоит из остатков α -глюкозы, целлюлоза — из остатков β -глюкозы; степень полимеризации (n) у целлюлозы больше, ее молекулы имеют только линейное строение с водородными связями; молекулы крахмала могут быть разветвленными и неразветвленными без водородных связей; крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде, а в горячей набухает и образует клейстер, является продуктом питания; делится на две фракции: амилазу и амилопектин; целлюлоза (клетчатка) — нерастворимое волокнистое вещество, растворяется в аммиачном растворе $Cu(OH)_2$, не является продуктом питания.

В природе образуются под действием солнечной энергии и хлорофилла:

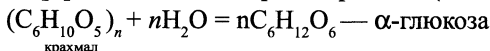


• в листьях происходит гидролиз крахмала:

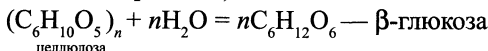


Химические свойства

• ферментативный гидролиз крахмала (150–170 °С, H_2SO_4 (0,1–0,4%)):



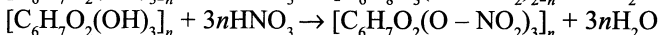
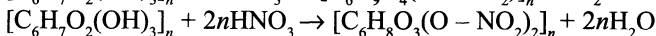
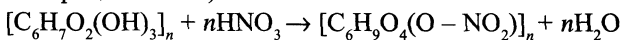
• ферментативный гидролиз клетчатки (150–170 °С, H_2SO_4 (к. р.), длительное нагревание):



• Крахмал не обладает восстановительными свойствами:

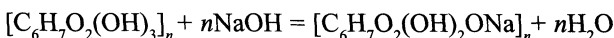


• Реакция целлюлозы с концентрированной HNO_3 (кат: H_2SO_4 , образуется смесь сложных эфиров (коллодийная вата: моно-, ди- и тринитроцеллюлоза):

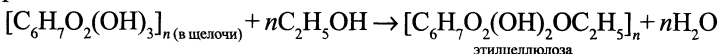


Тринитроцеллюлоза (пироксилин) — взрывчатое вещество (бездымный порох).

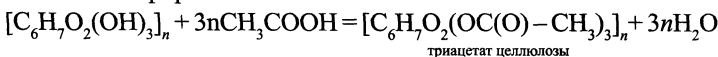
• Реакция целлюлозы с щелочами с образованием алкалицеллюлозы:



• Реакция целлюлозы со спиртами с образованием простых эфиров:



• Реакция целлюлозы с органическими кислотами с образованием сложных эфиров:

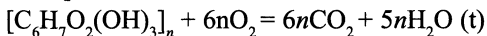


Обычно образуется смесь моно-, ди- и триацетатов целлюлозы — сырье для получения ацетатного волокна.

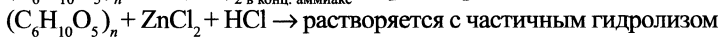
- Термическое разложение целлюлозы без доступа воздуха:

$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n = C_{\text{древесный уголь}} + H_2O + \text{летучие органические вещества}$

- Горение целлюлозы:



- Целлюлоза не растворяется в воде, но растворяется в некоторых растворах:

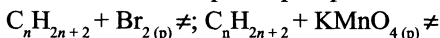


20. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Алканы

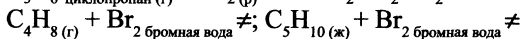
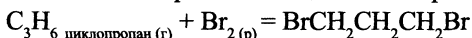
Обычно определяют путем исключения. Низшие алканы горят голубоватым или синим пламенем.

Не обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия:



Циклоалканы

Только циклопропан обесцвечивает бромную воду:

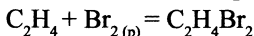


Алкилхлориды

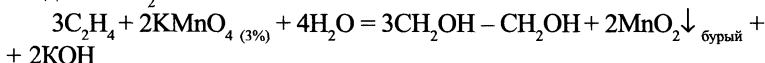
Вещества, содержащие хлор, могут окрашивать пламя в зеленый цвет. Для этого нужно обмакнуть медную проволоку в алкилхлориде и поднести к пламени.

Алкены

- Обесцвечивают бромную воду:



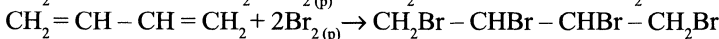
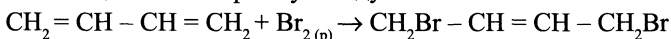
- Обесцвечивают малиновую окраску разбавленного раствора $KMnO_4$ (реакция Вагнера) на холоду с образованием бурого осадка MnO_2 :



- Горят слегка желтоватым пламенем.

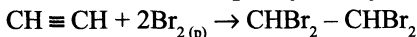
Алкадиены

- Обесцвечивают бромную воду:

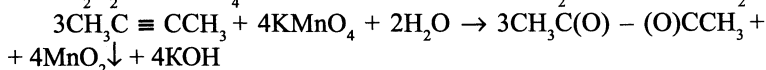


Алкины

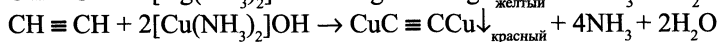
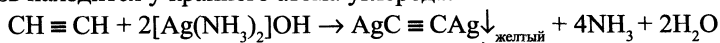
- Обесцвечивают бромную воду:



• Обесцвечивают малиновую окраску разбавленного раствора KMnO_4 (реакция Вагнера) на холоду с образованием бурого осадка MnO_2 :



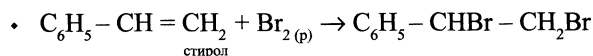
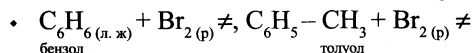
• Отличие алкинов от алкенов и алкадиенов, когда тройная связь находится у крайнего атома углерода:



Арены

C_6H_6 — бензол — обычно определяют путем исключения. Он горит коптящим пламенем.

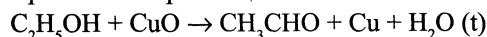
• С аммиачным раствором цианида никеля (II) $\text{Ni}(\text{CN})_2$ выпадает осадок бензоцианоаммината никеля $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$.



Одноатомные спирты

- Горят светлым голубоватым пламенем.

• Восстановление красной окраски у прокаленной горячей медной проволоки черного цвета:

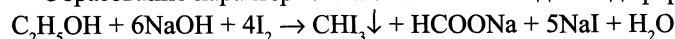


- Выделение водорода:



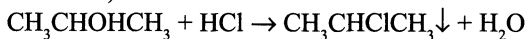
«Лающий» хлопок при поднесении горячей лучинки к источнику водорода;

- Образование характерного желтоватого осадка йодоформа:



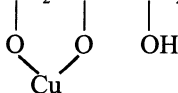
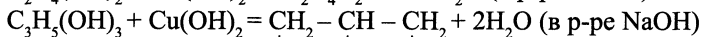
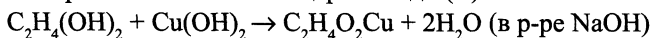
• Идентификация первичных и вторичных спиртов смесью концентрированных растворов $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ (первичные спирты

вступают в реакцию с HCl в присутствии концентрированной серной кислоты):



Многоатомные спирты

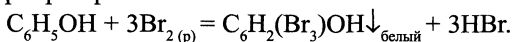
• Отличие от одноатомных спиртов — образование ярко-синего раствора гликолята или глицерата меди (II):



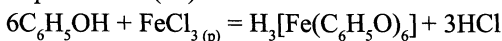
В отличие от альдегидов эти реакции протекают без нагревания.

Фенолы

• Обесцвечивание бромной воды с образованием белого осадка трибромфенола:

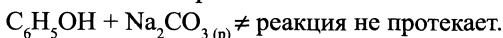


• Окрашивание раствора в фиолетовый цвет при добавлении раствора железа (III):



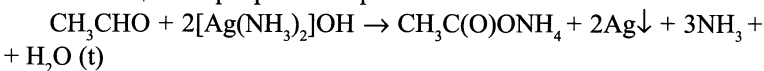
При прибавлении сильной кислоты окраска исчезает.

• Отличие от карбоновых кислот:

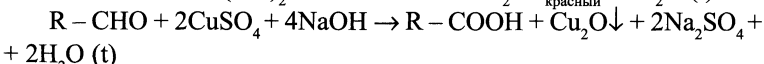


Альдегиды

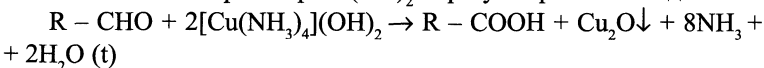
• Реакция «серебряного зеркала»:



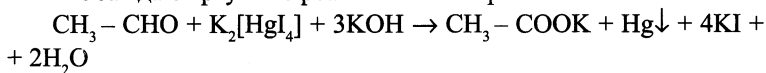
• Свежеосажденный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует желтый осадок CuOH , переходящий при нагревании в красный Cu_2O :



• Аммиачный раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует красный осадок:

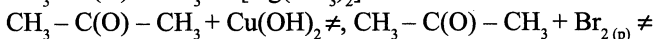
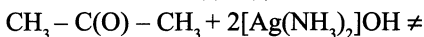


- Осаждают ртуть из реактива Несслера:



Кетоны

- Отличие от альдегидов:



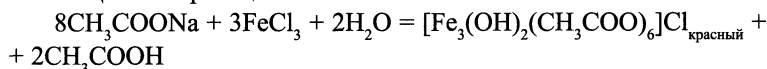
Карбоновые кислоты

- Красное окрашивание лакмуса
- Муравьиная кислота: реакция «серебряного зеркала»:

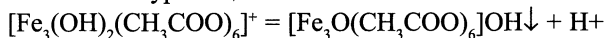
$$\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3\uparrow + 2\text{Ag}\downarrow$$
- Олеиновая — обесцвечивание бромной воды.
- Одноатомные спирты с кислотами (в присутствии конц.

H_2SO_4) образуют сложные эфиры с специфическим фруктовым запахом

- Цветные реакции с катионами тяжелых металлов:

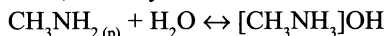


Реакцию проводят в нейтральной среде и в отсутствие карбонатов, сульфитов, фосфатов и пр. Следует иметь в виду, что при разбавлении раствора водой и нагревании выпадает осадок основного ацетата железа бурого цвета:

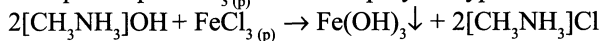


Алифатические амины

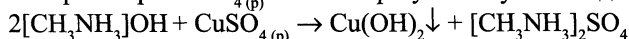
- В растворах аминов фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет, а лакмус — в синий:



- В растворе $\text{FeCl}_{3(\text{p})}$ амины образуют бурый осадок:

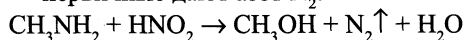


- В растворе $\text{CuSO}_{4(\text{p})}$ амины образуют голубой осадок:

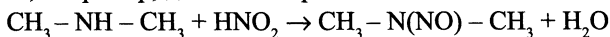


- Идентификация аминов азотистой кислотой:

— первичные дают азот N_2 :

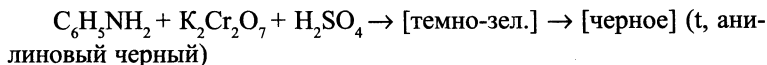
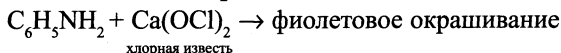


— вторичные — алкилнитрозоамины — вещества с резким запахом, например, диметилнитрозоамин:

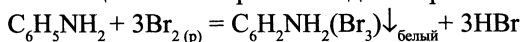


— третичные амины в мягких условиях с HNO_2 не реагируют.

Ароматические амины

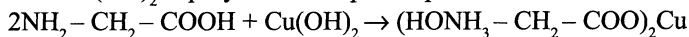


• Обесцвечивание бромной воды с образованием белого осадка:



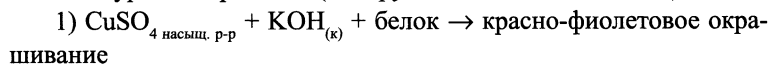
Аминокислоты

• С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуют синий раствор:

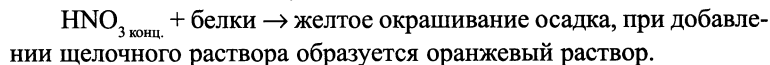


Белки

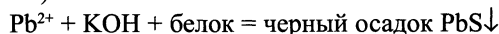
• Биуретовая реакция (обнаружение пептидной связи):



• Ксантопротеиновая реакция («ксантос» — желтый, обнаружение бензольных колец):



• Цистеиновая реакция (обнаружение серосодержащих аминокислот):

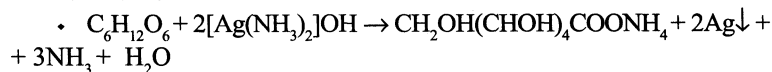


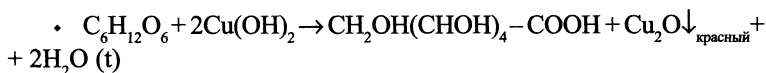
• Специфический запах при горении — запах паленой шерсти.

Углеводы

Большинство углеводов имеют альдегидные и гидроксильные группы, поэтому для них характерны все реакции альдегидов и многоатомных спиртов.

1. Глюкоза:





• идентификация глюкозы и фруктозы:

фруктоза + резорцин + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ вишнево-красное окрашивание,

глюкоза + резорцин + $\text{H}_2\text{SO}_4 \neq$, фруктоза + $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \neq$.

2. Крахмал:

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + \text{I}_2$ (раствор с иодистым калием) $\rightarrow$ комплексное соединение сине-фиолетового цвета, которое при нагревании разрушается и окрашивание исчезает, при охлаждении вновь появляется.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Условные обозначения, используемые в книге:

р — водный раствор или разбавленный водный раствор

pp — сильно разбавленный водный раствор

к — концентрированный водный раствор

кк — очень концентрированный водный раствор

т — твердое вещество

г — газ

t — нагревание

tt — сильное нагревание

кат. — катализатор

СЭП — стандартный электродный потенциал

ММК — межмолекулярная конмутация (сопропорционирование)

ВМК — внутримолекулярная конмутация (сопропорционирование)

ММД — межмолекулярная дисмутация (диспропорционирование)

ВМД — внутримолекулярная дисмутация (диспропорционирование)

ВМОВ — внутримолекулярное окисление-восстановление

ММОВ — межмолекулярное окисление-восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях с участием HNO_3 и H_2SO_4 формула кислоты записывается два раза, чтобы показать какое количество вещества расходуется на окисление, а какое на солеобразование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	4
1. Химия водорода, воды и пероксида водорода	4
2. Химия кислорода и озона	16
3. Химия галогенов и их соединений	25
4. Химия серы и ее соединений	40
5. Химия азота и его соединений	66
6. Химия фосфора и его соединений	95
7. Химия углерода и его соединений	109
8. Химия кремния и его соединений	123
9. Химия щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs)	130
10. Химия бериллия, магния и щелочноземельных металлов (Ca, Sr и Ba)	147
11. Химия цинка, кадмия и их соединений	160
12. Химия алюминия и его соединений	166
13. Химия железа и его соединений	172
14. Химия хрома и его соединений	184
15. Химия марганца и его соединений	198
16. Химия меди, серебра, золота и их соединений	214
17. Качественные реакции катионов, анионов и газов	224
Глава 2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ НА КИСЛЫЕ СОЛИ	240
Примеры решения конкретных задач	245
Глава 3. ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	253
1. Алканы	253
2. Циклоалканы	259
3. Алкены	261
4. Алкадиены	266
5. Алкины	269
6. Ароматические углеводороды (арены)	273

7. Предельные одноатомные спирты	278
8. Многоатомные спирты	283
9. Фенолы	288
10. Альдегиды	291
11. Кетоны	296
12. Карбоновые кислоты	299
13. Мыла	306
14. Простые и сложные эфиры. Жиры	308
15. Нитросоединения	311
16. Амины	312
17. Аминокислоты	315
18. Белки	318
19. Углеводы	320
20. Качественные реакции органических веществ	326
Приложение	332



Учебное издание

Кочкаров Жамал Ахматович

ХИМИЯ В УРАВНЕНИЯХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Ответственный редактор *О. Морозова*

Технический редактор *Г. Логвинова*

Формат 84x108¹/₃₂. Бумага типографская № 2.

Печать офсетная. Тираж 3 000 экз.

Заказ № 3233.

ООО «Феникс»

344011, Россия, Ростовская обл.,
г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 150
Тел./факс: (863) 261-89-50, 261-89-59

Изготовлено в России
Дата изготовления: 04.2019.

Изготовитель: АО «Первая Образцовая типография»
филиал «УЛЬЯНОВСКИЙ ДОМ ПЕЧАТИ»
432980, Россия, Ульяновская обл.,
г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14