

Министерство образования и науки Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.И. АПАРНЕВ, Л.В. ШЕВНИЦЫНА

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2015

УДК 54 + 546](075.8)
А 761

Рецензенты:

канд. хим. наук, доц. *Т.П. Александрова*
д-р хим. наук, проф. *Н.Ф. Уваров*

Работа подготовлена на кафедре химии и химической технологии
для студентов, обучающихся по техническим направлениям
и специальностям

Апарнев А.И.

А 761 Общая и неорганическая химия. Часть II. Химия элементов :
учебное пособие / А.И. Апарнев, Л.В. Шевницына. – Новоси-
бирск : Изд-во НГТУ, 2015. – 90 с.

ISBN 978-57782-2738-5

Во вторую часть пособия включены лабораторные работы, знако-
мящие студентов с химическими свойствами наиболее важных эле-
ментов и их соединений.

Пособие рассматривает технику и методику эксперимента и со-
держит описание более 40 опытов разной степени сложности.

Описанию лабораторных работ предшествуют краткие теоретиче-
ские сведения, необходимые для подготовки к лабораторной работе и
усвоения теоретического курса по неорганической химии.

УДК 54 + 546](075.8)

ISBN 978-5-7782-2738-5

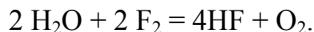
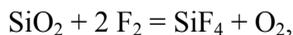
© Апарнев А.И., Шевницына Л.В., 2015
© Новосибирский государственный
технический университет, 2015

1. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА

К элементам главной подгруппы VII группы относятся: фтор **F**, хлор **Cl**, бром **Br**, йод **I**, астат **At** – галогены («солеорождающие»). Состояние валентных электронов их атомов ns^2np^5 . Близость внешней электронной оболочки к завершению (не хватает одного электрона) объясняет исключительно высокую химическую активность галогенов. Поэтому в природе галогены находятся в связанном состоянии, главным образом в виде солей – галидов: NaCl , KCl , CaF_2 , Na_3AlF_6 и др.

Фтор и хлор относятся к типичным элементам. Бром, йод и астат объединяются в подгруппу брома, так как у них одинаковая структура внешнего и предвнешнего электронных слоев, что обуславливает сходство их свойств.

Фтор является самым электроотрицательным элементом, степень окисления его в соединениях с другими элементами равна -1 , образует двухатомные молекулы F_2 , в обычных условиях обладает исключительной химической активностью, сильнейший окислитель. Фтор, например, взаимодействует с такими стойкими веществами, как стекло и вода:

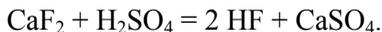


Протекание этих реакций показывает, что фтор более сильный окислитель, чем кислород.

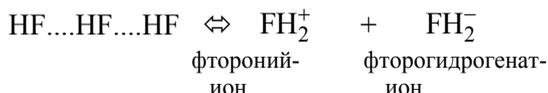
С простыми веществами взаимодействует очень активно, реакции с серой и фосфором, например, протекают при температуре жидкого воздуха -190°C



Фторид водорода HF в обычных условиях – бесцветная жидкость с резким запахом, сильно дымящая на воздухе. Получают его обычно действием серной кислоты на флюорит



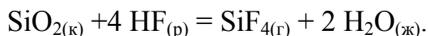
Собственная ионизация жидкого фторида водорода незначительна ($K_d = 2,07 \cdot 10^{-11}$), протекает по схеме



Водный раствор фтороводорода – плавиковая кислота, является кислотой средней силы. Ее ионизация:



Особенностью плавиковой кислоты является ее способность реагировать с диоксидом кремния



Поэтому ее нельзя хранить в стеклянной посуде. Она хранится в посуде из свинца, каучука, полиэтилена, парафина.

Эта кислота токсична. При попадании на кожу образует болезненные язвы, которые долго не заживают.

Хлор в большинстве соединений проявляет степень окисления –1 (ОЭО = 3,0). В соединениях с более электроотрицательными элементами: фтором, кислородом, азотом он проявляет положительные степени окисления. В соединениях с кислородом, например, степени окисления хлора могут быть +1, +3, +5, +7, а также +4 и +6.

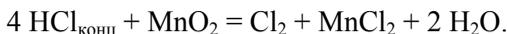
Молекулярный хлор состоит из двух атомов. В обычных условиях это газ желто-зеленого цвета. В воде растворяется ограниченно (один объем воды растворяет примерно два объема хлора, полученный раствор называют хлорной водой).

Хлор – активный окислитель. Он энергично реагирует с металлами и большинством неметаллов (исключение составляют кислород, азот и

благородные газы), с многими сложными веществами. Вступает в реакции диспропорционирования, например:

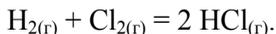


Свободный хлор получают окислением хлорида. В лабораторных условиях, например, часто по реакции



В технике хлор добывают электролизом водного раствора хлорида натрия и как побочный продукт при получении натрия электролизом расплава натрия. Он применяется для обеззараживания воды, как окислитель в химической промышленности, в металлургии цветных металлов.

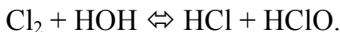
Большое применение в технике имеет хлороводород HCl . Его получают синтезом из простых веществ



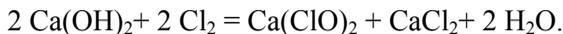
Хлороводород хорошо поглощается водой: 1 объем воды при 20°C поглощает примерно 450 объемов HCl . Водный раствор хлороводорода называется соляной кислотой.

В ряду галогеноводородов $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ происходит возрастание восстановительных свойств, так как увеличивается межъядерное расстояние и уменьшается энергия связи. В водных растворах сила кислот в этом ряду увеличивается.

При гидролизе хлора образуется, наряду с соляной кислотой, хлорноватистая HClO :

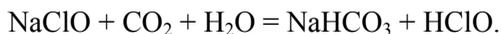


В этом соединении хлор проявляет степень окисления +1. Хлорноватистая кислота слабая ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-8}$). Ее соли называются гипохлоритами. Производные хлора (+1) являются сильными окислителями; на этом их свойстве, в частности, основано использование гипохлоритов в качестве отбеливающего средства, наибольший практический интерес представляет гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Его получают по реакции



Технический продукт (белильная, или хлорная, известь) можно рассматривать как смешанное соединение $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$, т. е. гипохлорит-

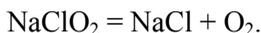
хлорид кальция. Беление основано на окислении загрязняющих веществ хлорноватистой кислотой, которая из растворов гипохлоритов вытесняется углекислотой воздуха



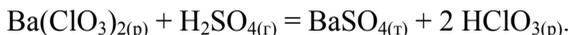
В хлористой кислоте HClO_2 хлор проявляет степень окисления +3. В свободном состоянии ее нельзя получить, а в водном растворе быстро разлагается. Раствор HClO_2 – кислота средней силы ($K_d = 1,1 \cdot 10^{-2}$). Соли хлористой кислоты называются хлоритами. При нагревании они диспропорционируют



и разлагаются с выделением кислорода



Хлорноватая кислота HClO_3 в свободном состоянии также не получена, но известны ее концентрированные (до 40 %) водные растворы, Водный раствор HClO_3 – сильная кислота. Обычно ее получают обменной реакцией



Хлорноватая кислота по свойствам напоминает азотную; в частности, ее смесь с соляной кислотой – сильный окислитель (типа «царская водка»).

Соли хлорноватой кислоты называются хлоратами. Наибольшее практическое значение из них имеет хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль), который получают пропусканием хлора через горячий раствор гидроксида калия

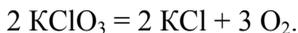


или электролизом горячего раствора хлорида калия.

При нагревании хлораты диспропорционируют



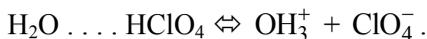
в присутствии катализатора разлагаются, выделяя кислород



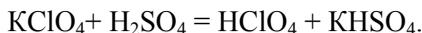
Хлораты при нагревании являются сильными окислителями.

Высшую степень окисления +7 хлор проявляет в оксиде Cl₂O₇, тетраоксохлорат (VII)-ионе ClO₄⁻, а также в ряде оксофторидов и соответствующих им анионных комплексах (например, [ClO₃F], [ClO₃F₂]).

Хлорная кислота HClO₄ – бесцветная жидкость, способная взрываться. Хорошо растворяется в воде

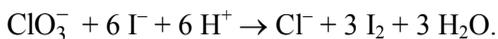
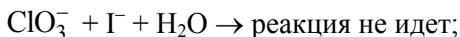


Водные растворы кислоты устойчивы. Хлорная кислота является одной из наиболее сильных кислот. Ее получают действием концентрированной серной кислоты на KClO₄

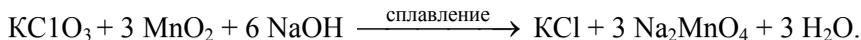


Соли хлорной кислоты называются перхлоратами. Из них наибольшее практическое значение имеет перхлорат калия. Применяются перхлораты в основном в производстве взрывчатых веществ.

В ряду ClO⁻ – ClO₂⁻ – ClO₃⁻ – ClO₄⁻ устойчивость анионов возрастает, а окислительная активность уменьшается. Так, гипохлориты вступают в реакции окисления-восстановления в любой среде, хлораты – в растворах только сильно кислой среды:



Однако в расплавах (высокие температуры) хлораты проявляют сильные окислительные свойства даже в щелочной среде



Окислительная способность ClO₄⁻-иона в растворах практически не проявляется.

Сила кислот в ряду HClO – HClO₂ – HClO₃ – HClO₄ возрастает, что наглядно показывают константы их ионизации

	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
pK	7,3	1,97	-1	-10

Бром, йод и астат проявляют большое сходство с типическими элементами, но при высоких степенях окисления существенно отличаются от них. Проявляют степени окисления $-1, +1, +3, +5, +7$. Наиболее устойчивы соединения со степенями окисления -1 и $+5$.

Молекулы элементов подгруппы брома двухатомны. В обычных условиях бром Br_2 – красно-коричневая жидкость, йод I_2 – черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском, астат At_2 – твердое вещество металлического вида (самый редкий на Земле ~ 70 мг).

Растворимость их в воде сравнительно мала. Растворы хлора и брома в воде получили название хлорной и бромной воды. Бром и хлор лучше растворяются в органических растворителях (спирт, бензол, эфир, сероуглерод и др.), что и используется для их извлечения (экстрагирования) из различных смесей.

Окислительная активность галогенов в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2 - \text{At}_2$ падает, соответственно возрастает восстановительная активность как простых веществ, так и галогенид-ионов в ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{At}^-$. Например,

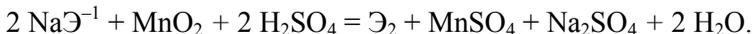


В водном растворе часть молекул галогенов взаимодействует с растворителем (реакции диспропорционирования) и в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ уменьшается способность к реакциям диспропорционирования:

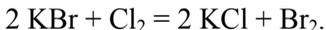


Константы данного окислительно-восстановительного равновесия равны для $\text{Cl}_2 - 3,9 \cdot 10^{-4}$, $\text{Br}_2 - 5,8 \cdot 10^{-9}$, $\text{I}_2 - 5 \cdot 10^{-23}$.

Бром и йод получают окислением бромидов и иодидов. Например,



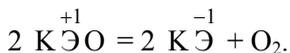
Для получения брома в качестве окислителя часто используется хлор



Производные $\overset{-1}{\text{ЭO}}^-$ (гипобромиты и гипоиодиты) по свойствам и способам получения подобны гипохлоритам. При нагревании они легко диспропорционируют

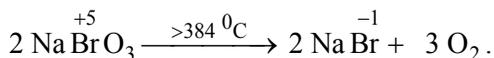


или распадаются, выделяя кислород



Слабые кислоты – бромноватистая HBrO и йодноватистая HIO – известны только в разбавленных водных растворах. Как и хлорноватистая кислота, при нагревании и на свету они разлагаются. В ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ растет относительная устойчивость.

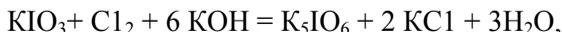
Водные растворы HBrO_3 и HIO_3 – сильные кислоты – бромноватая и йодноватая соответственно. В ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ кислотные свойства ослабевают, а устойчивость соединений растет. Так, хлорноватая кислота существует только в растворах, а йодноватую можно выделить в твердом состоянии. Соли кислот HBrO_3 и HIO_3 называются броматами и йодатами соответственно. При сильном нагревании они разлагаются с выделением кислорода



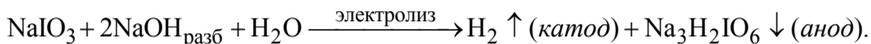
Гексаоксйодат(VII) водорода H_5IO_6 – бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Водный раствор его – йодная кислота, слабее хлорной кислоты ($K_1 = 2,8 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 10^{-15}$). Соли ее называют периодатами, их получают из йодатов либо реакцией диспропорционирования



либо окислением хлором в щелочной среде



либо электролитическим способом



Тетраоксобромат(VII) водорода в свободном состоянии не выделен, получены его водные растворы. Бромная кислота HBrO_4 по силе приближается к хлорной. Как окислитель она сильнее и хлорной, и йодной кислот. Соли бромной кислоты – перброматы получают окислением триоксоброматов(V) в щелочной среде. Например,

