



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**Е.С. Махоткина**  
**М.В. Шубина**

**ЭЛЕМЕНТЫ V–VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве лабораторного практикума*

Магнитогорск  
2018

**Рецензенты:**

кандидат технических наук, доцент,  
советник по технологической подготовке кадров,  
АНО ДПО «Корпоративный центр подготовки кадров «Персонал»  
**В.Л. Корнилов**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры химии,  
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова»  
**Е.В. Тарасюк**

**Махоткина Е.С., Шубина М.В.**

**Элементы V-VIII групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева [Электронный ресурс] :** лабораторный практикум / Елена Станиславовна Махоткина, Марианна Вячеславовна Шубина; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,74 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана

Лабораторный практикум составлен в соответствии с типовыми учебными программами по дисциплинам «Общая и неорганическая химия» и «Химия». Предлагаемый практикум включает пять лабораторных работ по элементам V, VI, VII и VIII групп главной и побочной подгрупп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. В каждой лабораторной работе приведено теоретическое введение с общей характеристикой элементов соответствующей группы и подгруппы, порядок выполнения работы, а также контрольные вопросы и задания для самостоятельного решения.

Лабораторный практикум предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по образовательным программам (ОП) ФГОС ВО по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 20.03.01 «Техносферная безопасность».

УДК 541

© Махоткина Е.С., Шубина М.В., 2018  
© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова», 2018

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППА ВАНАДИЯ).....	7
1. Теоретическое введение .....	7
2. Порядок выполнения работы .....	11
3. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	13
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ .....	16
1. Теоретическое введение .....	16
2. Порядок выполнения работы .....	20
3. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	26
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ (ГАЛОГЕНЫ).....	28
1. Теоретическое введение .....	28
2. Порядок выполнения работы .....	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППА МАРГАНЦА) .....	36
1. Теоретическое введение .....	36
2. Порядок выполнения работы .....	39
3. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	41
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ .....	48
1. Теоретическое введение .....	48
2. Порядок выполнения работы .....	57
3. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	60
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	65
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	66

## ВВЕДЕНИЕ

Периодическую систему химических элементов Д.И. Менделеева можно рассматривать как каталог всех элементов, встречающихся в нашей Вселенной. Рассматривая таблицу на более сложном уровне, можно увидеть закодированную в ней информацию о происхождении каждого элемента, а также о том, в какие атомы он может превращаться, на какие частицы распадаться. Периодическая система позволяет прогнозировать, какие связи будет образовывать тот или иной атом.

Первые попытки разделить элементы на группы были предприняты ещё в ту эпоху, когда даже не было чётких представлений о том, сколько элементов существует в природе.

Лавуазье в 1789 г. опубликовал книгу, в которой составил перечень «простых веществ, не разложимых никакими известными процессами анализа». В этот список входили многие известные элементы, а также тепло и свет! Лавуазье разделил все эти «вещества» на четыре группы. Первая группа включала тепло, свет, кислород и азот. Ко второй группе были отнесены такие элементы, как сера и фосфор. Все элементы этой группы образуют кислотные оксиды. Третья группа включала металлы - медь, олово, свинец и цинк. Четвёртая группа содержала «простые землистые вещества, способные давать соли». Эти вещества включали известь, барит, магнезию, глинозём и кремнезём, т.е. оксиды кальция, бария, магния, алюминия и кремния.

Немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер в 1829 г. сформулировал правило триад, на основании которого сгруппировал пять групп (триад): 1) литий, натрий, калий; 2) кальций, стронций, барий; 3) фосфор, мышьяк, сурьма; 4) сера, селен, теллур; 5) хлор, бром, йод. В 1850 г. предпринимались попытки сгруппировать все известные элементы в триады и найти численные соотношения между их атомными весами.

В течение следующих 50 лет предлагались различные спиральные расположения элементов. Одно из таких расположений разработал де Шанкутуа в 1863 г., расположив элементы в порядке возрастания их относительной атомной массы по спирали на поверхности цилиндра, разделённого на вертикальные полосы. При этом элементы со схожими свойствами оказывались на одной вертикали.

В 1864 г. английский химик - аналитик Джон Ньюлендс заметил, что при расположении элементов в порядке возрастания атомной массы каждый восьмой элемент, начиная от выбранного произвольно, каким-либо образом подобен первому, как восьмая нота в музыкальной октаве. Учёный назвал эту закономерность законом октав. Д. Ньюлендс построил таблицу (1865 г), в которой правильно разместились первые 17 элементов, но дальше начиналась путаница.

В 1870 г. немецкий химик Лотар Мейер построил график зависимости атомного объёма элементов от их относительной атомной массы. Этот график позволил Мейеру построить таблицу, показывающую периодическое расположение элементов.

Русский химик Д.И. Менделеев приблизительно в тоже время, когда Мейер получил свою кривую атомного объёма элементов, построил периодическую таб-

лицу элементов в той форме, из которой произошла современная периодическая таблица. Д.И. Менделеев расположил элементы в порядке возрастания относительной атомной массы. Элементы были распределены по горизонтальным рядам, называемым *периодами*, и восьми вертикальным колонкам, называемым *группами*. Такое распределение основывалось на свойствах элементов и на формулах образуемых ими соединений.

На основании составленной таблицы Д.И. Менделеев сформулировал периодический закон, согласно которому «свойства элементов периодически изменяются в соответствии с их атомным весом». Но при этом оставался ещё ряд проблем, связанных с расположением некоторых элементов. Эти проблемы были окончательно разрешены только в 1914 г., когда Генри Мозли, работавший в Оксфорде, показал, что элементы могут быть расположены в периодической последовательности в соответствии с их атомными номерами. В любых современных вариантах периодической таблицы элементы располагаются в порядке возрастания их атомного номера.

Структура современной периодической таблицы связана с электронной структурой элементов, а современная формулировка периодического закона говорит о том, что: **свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер.**

Периодический закон является одним из основных законов природы. Выраженная в нём взаимосвязь элементов и их соединений даёт возможность по одному или нескольким признакам элемента предполагать характер многих других, не прибегая к эксперименту.

Предлагаемый лабораторный практикум содержит теоретический и практический материалы по химии элементов V – VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева, что позволит студентам сначала теоретически, а затем экспериментально определить свойства элементов указанных групп.

Контрольные вопросы и задания составлены таким образом, что ответы на них требуют не только прочного усвоения пройденных тем, но и – самое важное – творческого применения приобретённых знаний.

При оформлении отчёта по выполненным лабораторным работам рекомендуется руководствоваться СМК-О-СМГТУ-31-06 Лабораторная работа: общие требования.

## **ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, проводите только в вытяжном шкафу, дверцы которого должны быть опущены на треть.

2. Запрещается проводить любые опыты с взрывчатыми и огнеопасными смесями.

3. Для предотвращения ожогов соблюдайте осторожность в обращении с огнем, нагретыми предметами и веществами, с едкими реактивами (кислотами и щелочами).

4. При нагревании жидкостей в пробирках держите их отверстием от себя.

5. Нагревая или наливая раствор, не наклоняйтесь над сосудом, так как возможен выброс или разбрызгивание жидкости.

6. При необходимости определить запах паров (выделяющегося газа) легким движением ладони направьте струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдохните.

7. Химические реакции выполняйте с такими количествами и концентрациями и в тех условиях, как это указано.

8. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями вливайте кислоту (или щелочь) в воду, непрерывно помешивая образующийся раствор.

9. При попадании концентрированного раствора кислоты на кожу промойте место ожога струёй воды в течение нескольких минут. После этого можно либо промыть обожженное место 2 – 3 % раствором соды, либо вымыть с мылом.

10. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратитесь к врачу.

11. При ожоге концентрированными растворами щелочей промойте обожженное место струёй воды до тех пор, пока кожа не будет казаться скользкой, после чего промойте 1 % раствором уксусной кислоты и снова водой.

12. При термическом ожоге охладите пораженное место, для чего поместите его под струю холодной воды. После охлаждения смажьте мазью от ожогов.

13. При отравлении газообразными веществами (сероводородом, хлором, парами брома) выйдите (выведите пострадавшего) на свежий воздух, а затем обратитесь к врачу.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

## ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППА ВАНАДИЯ)

**Цель работы:** изучение свойств соединений элементов пятой группы побочной подгруппы (подгруппа ванадия).

### 1. Теоретическое введение

#### 1.1. Химические элементы подгруппы ванадия

Ванадий (рис. 1.1), ниобий, тантал, дубний – серебристо-белые металлы, при окислении темнеют, в чистом виде хорошо поддаются механической обработке.



Рис. 1.1. Ванадий и ванадийсодержащие минералы

Валентная электронная конфигурация  $(n - 1) d^3 n s^2$ , но у ниобия  $4 d^4 5 s^1$ , а у тантала валентным электронам предшествует заполненная  $(n - 2) f^{14}$  оболочка. Общие сведения о химических элементах подгруппы ванадия приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Некоторые характеристики атомов элементов подгруппы ванадия

Химический элемент	V	Nb	Ta
Порядковый номер	23	41	73
Атомная масса	50,94	92,90	180,95
Радиус атома, нм	0,134	0,145	0,146
Энергия ионизации, $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+ + e^-$ , эВ	6,74	6,88	7,89
$E^0(\text{Э}^{3+} / \text{Э}^0)$ , В	-0,835	-1,099	–

Уплотнение электронной оболочки из-за лантаноидного сжатия приводит к тому, что атомные и ионные радиусы у тантала и ниобия одинаковы, поэтому по свойствам они близки друг к другу.

Характерные степени окисления и координационные числа (к.ч.) ванадия приведены в табл. 1.2. Энергетическая неравноценность 5 валентных электронов ванадия обусловила степени окисления +2, +3, +4, кроме степени окисления равной +5.

Таблица 1.2

Характерные степени окисления и координационные числа (к.ч.) ванадия

Степень окисления	к.ч.	Примеры соединения	
+2	6	$[V(OH_2)_6]^{2+}$	VO
+3	4	$[V(OH_2)_6]^{3+}$ , $[VF_6]^{3-}$	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	$[V(OH_2)_6]^{3+}$ , $[VF_6]^{3-}$	
+4	4	VCl <sub>4</sub>	VO <sub>2</sub>
	6	$[VO(OH_2)_5]^{2+}$	
+5	4	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , VOCl <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	6	$[VO_2(OH_2)_4]^+$ , $[VF_6]^-$	

С ростом степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов и способность к комплексообразованию.

Стабильность соединений со степенью окисления +5 возрастает от ванадия к танталу. Ванадий более реакционноспособен, чем ниобий и тантал.

### 1.2. Свойства простых веществ элементов подгруппы ванадия

Ванадий, ниобий и тантал (рис. 1.2) не реагируют с водой, разбавленными кислотами, щелочами и гидратом аммиака. Ванадий более реакционноспособен, чем ниобий и тантал.



а



б

Рис. 1.2. Ниобий (а) и тантал (б)

При комнатной температуре ванадий растворяется:

- в HF с образованием  $\text{VF}_3$ ,
- в концентрированной  $\text{HNO}_3$  с образованием  $\text{VO}_2\text{NO}_3$ ,
- в царской водке с образованием  $\text{VO}_2\text{Cl}$ .

При нагревании ванадий растворяется в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием сульфата ванадила  $\text{VOSO}_4$ . При сплавлении ванадия со щелочами, карбонатами и окислителями образуются ванадаты.

Ниобий и тантал растворяются:

- в смеси плавиковой и азотной кислот:



- в присутствии кислорода в расплавах щелочей:



При нагревании ванадий, ниобий и тантал в виде порошков энергично окисляются кислородом, образуя оксиды в степени окисления +5. Ванадий образует и  $\text{VO}_2$  (или  $\text{V}_2\text{O}_4$ ).

### ***1.3. Кислотно - основные свойства оксидов и гидроксидов ванадия***

Оксид ванадия (II) – серого цвета, с водой не реагирует, но легко растворяется в кислотах с образованием раствора фиолетового цвета:



Оксид ванадия(III) – черного цвета.

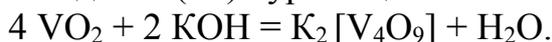
Гидроксид ванадия(III) – зеленого цвета – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств.  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}(\text{OH})_3$  растворяются в кислотах:



Диоксид ванадия – синего цвета, нерастворимый в воде легко растворяется в кислотах с образованием аквапроизводных оксованадила  $\text{VO}^{2+}$  светло-синей окраски:

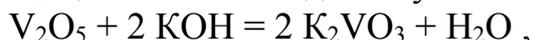


При нагревании  $\text{VO}_2$  легко взаимодействует со щелочами с образованием оксованадатов (IV) бурого цвета состава  $\text{H}_2^{+1} [\text{V}_4\text{O}_9]$ :



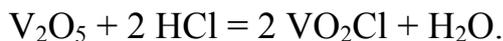
Оксид ванадия (V) – красного цвета, растворяется в воде (0,007 г/л при 25 °С) с образованием слабых ванадиевых кислот –  $\text{HVO}_3$  (метаванадиевая),  $\text{H}_3\text{VO}_4$  (ортованадиевая),  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$  (диванадиевая).

$\text{V}_2\text{O}_5$  легко взаимодействует со щелочами с образованием ванадатов:

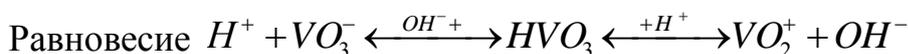


что подтверждает его кислотные свойства.

В разбавленной HCl  $\text{V}_2\text{O}_5$  растворяется с образованием хлорида ванадила (V):



В сильноокислой среде соединения ванадия со степенью окисления +5 неустойчивы. В слабоокислой среде устойчивость соединений ванадия (V) возрастает.

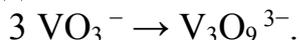


в очень кислой среде сдвигается вправо и  $\text{HVO}_3$  существует в виде  $\text{VO}_2^+$ .

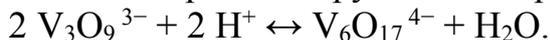
Рост pH вызывает последовательный переход:



Кислоты, действуя на растворы оксованадатов, вызывают полимеризацию ванадат - ионов. Желтый цвет  $\text{VO}_3^-$  обусловлен тримеризацией:



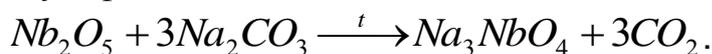
Увеличение кислотности ведет к дальнейшему усложнению состава с образованием изополикислот – гексаванадат - ионов, что сопровождается дальнейшим углублением окраски до рубиново - красной:



$\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с водными растворами кислот и щелочей не реагируют. Горячая концентрированная серная и плавиковая кислоты переводят их в раствор. Взаимодействие с HF обусловлено образованием фторокомплексов:



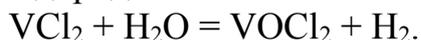
Обычно  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  переводят в раствор сплавлением со щелочами и кислыми сульфатами щелочных металлов:



$\text{Ta}_2\text{O}_5$  взаимодействует также, но менее энергично. При взаимодействии со щелочами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  образуют соответствующие соли – ванадаты, ниобаты и танталаты.

#### **1.4. Окислительно-восстановительные свойства соединений**

Ион  $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  - фиолетового цвета, легко окисляется до  $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  зеленого цвета. Соединения ванадия (II) – сильные восстановители. В отсутствие окислителей (даже  $\text{O}_2$  воздуха) соединения ванадия (II) разлагают воду с выделением водорода:



Производные ванадия (III) – сильные восстановители; в растворах они легко окисляются кислородом воздуха до производных ванадия (IV).

Тригалогениды ванадия при нагревании диспропорционируют:



Протекание этой эндотермической реакции обязано энтропийному фактору (за счет образования летучего  $\text{VCl}_4$ ).

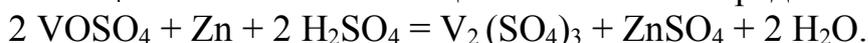
Восстановительные свойства от ванадия к танталу усиливаются.  $\text{VBr}_3$  устойчив в водном растворе, а  $\text{NbBr}_3$  восстанавливает воду:



$\text{VOSO}_4$  окисляется концентрированной азотной кислотой и перманганатом калия в кислой среде при нагревании:

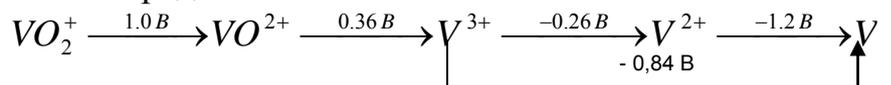


$\text{VOSO}_4$  восстанавливается цинком в кислой среде:



Производные ванадия (V) в кислой среде проявляют окислительные свойства:

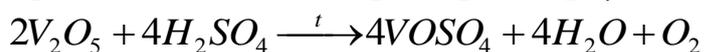
кислая среда



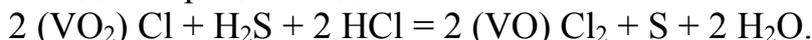
$\text{V}_2\text{O}_5$  реагирует с типичными восстановителями в водной среде, восстанавливается водородом, кальцием и углеродом при высокой температуре:



Окислительные свойства проявляются в реакциях с концентрированными кислотами:



Хлорид диоксованадия (V) восстанавливается в кислой среде иодидом калия,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  до хлорида ванадила:

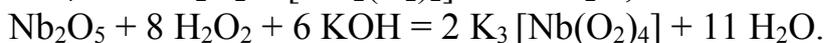


Для перевода соединений ниобия (V) и тантала (V) в более низкие степени окисления требуются энергичные восстановители и нагревание.

### 1.5. Пероксокомплексы ванадия и его аналогов

Пероксокомплексы весьма характерны для ванадия (V) и его аналогов.

Пероксованадаты – желтый  $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ , сине-фиолетовый  $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ , бесцветные пероксо ниобаты  $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  и пероксотанталаты  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  - образуются при действии пероксида водорода на соответствующие соединения Э (V) в щелочной среде:



В разбавленной соляной кислоте образуются пероксокомплексы ванадия (V) красно - коричневого цвета:



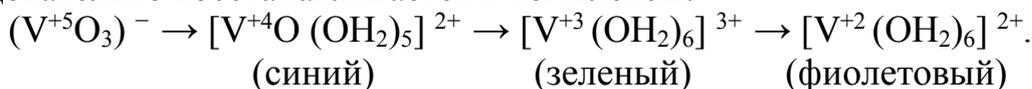
В твердом состоянии пероксокомплексы устойчивы. При действии концентрированных кислот пероксованадаты разлагаются.

## 2. Порядок выполнения работы

### 2.1. Получение соединений ванадия (IV), (III), (II)

К 20 каплям насыщенного раствора ванадата (V) аммония (или его взвеси в воде) прибавьте 10 капель концентрированного раствора соляной кислоты и 2 гранулы цинка. Наблюдайте последовательный переход окраски раствора от бесцветной к голубой, далее к зеленой и затем к фиолетовой. Часть каждого из растворов различных окрасок отлейте в отдельные пробирки, а раствор фиолетового цвета отберите в две пробирки (одна из них для опыта 2.3) и оставьте для следующих опытов.

Напишите уравнения протекающих реакций, имея в виду, что ион  $\text{VO}_3^-$  последовательно восстанавливается в комплексы:



## 2.2. Получение и исследование кислотно - основных свойств гидроксидов ванадия (IV), (III), (II)

Каждый из трех растворов различных окрасок, полученных в опыте 2.1, разделите на 2 пробирки и добавьте в них раствор гидроксида калия до образования осадков соответствующих гидроксидов ванадия. Запишите цвет полученных осадков в каждой паре пробирок.

Проверьте растворимость осадков каждой пары пробирок в кислоте и щелочи и установите кислотно-основной характер полученных гидроксидов ванадия. Учтите, что частичное растворение осадка в пробирке с гидроксидом ванадия (II) при добавлении к нему избытка щелочи связано с амфотерностью гидроксида цинка (ионы  $Zn^{2+}$  образовались при окислении металлического цинка в опыте 2.1). Наблюдения оформите в виде таблицы (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Результаты наблюдений

Степень окисления ванадия	Цвет раствора	Формула гидроксида	Цвет гидроксида	Характер гидроксида
+4				
+3				
+2				

Напишите соответствующие уравнения реакций получения гидроксидов ванадия (IV), (III) и (II), а также их взаимодействия с кислотой и щелочью. Сделайте вывод об изменении характера гидроксидов с уменьшением степени окисления ванадия.

## 2.3. Восстановительные свойства ванадия (II)

В пробирку с раствором соли ванадия (II) фиолетового цвета, полученного в опыте 2.1, прибавьте по каплям раствор перманганата калия. Объясните наблюдаемые изменения и составьте уравнение соответствующей реакции.

## 2.4. Получение производных ванадия (III)

К 4 – 5 каплям насыщенного раствора ванадата (V) аммония добавьте 2 – 3 капли 2 Н раствора серной кислоты и прилейте 4 – 5 капель раствора иодида калия. Объясните происходящие изменения. К полученному раствору прибавьте раствор тиосульфата натрия до исчезновения окраски выделившегося иода.

Запишите наблюдения (окраску аквакомплекса ванадия (III)) и составьте уравнение соответствующей реакции образования аквакомплекса ванадия (III).

### **2.5. Получение производных ванадия (IV) из соединений ванадия (V) (опыт проводится в вытяжном шкафу!)**

В сухую пробирку внесите оксид ванадия (V) и прилейте 1 - 2 мл концентрированной соляной кислоты. Экспериментально докажите выделение хлора. Напишите уравнение соответствующей реакции, протекающей с образованием хлорида ванадила.

### **2.6. Кислотно - основные свойства оксида ванадия (V)**

а) В две пробирки с дистиллированной водой прибавьте по несколько капель раствора фиолетового лакмуса. В одну из них внесите несколько крупинок  $V_2O_5$ . Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций.

б) В две пробирки внесите несколько крупинок  $V_2O_5$ . В первую пробирку добавьте 1 – 2 мл разбавленного раствора щелочи NaOH, во вторую – концентрированной серной кислоты и нагрейте. Запишите наблюдения и составьте уравнения соответствующих реакций получения метаванадата натрия (в реакции со щелочью) и сульфата ванадила (V) –  $(VO_2)_2SO_4$  (в реакции с кислотой).

### **2.7. Окислительные свойства соединений ванадия (V)**

Поместите в пробирку 6 – 8 капель насыщенного раствора метаванадата аммония (окислитель), добавьте 3 – 4 капли раствора серной кислоты (среда) и несколько кристаллов щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  (восстановитель). Пробирку осторожно нагрейте на водяной бане, перемешивая содержимое стеклянной палочкой. Наблюдайте выделение газа и появление голубой окраски раствора, характерной для катионов ванадила (IV) –  $VO^{2+}$ , входящих в состав солей ванадия (IV), существующих в кислой среде.

Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции восстановления метаванадата аммония щавелевой кислотой в кислой среде, учитывая, что в результате наряду с другими продуктами реакции выделяется диоксид углерода  $CO_2$ .

### **2.8. Получение пероксокомплекса ванадия (V) (качественная реакция на катион ванадила (V) – $VO_2^+$ )**

В пробирку поместите 4 – 5 капель насыщенного раствора метаванадата аммония, прибавьте 5 капель разбавленного раствора щелочи NaOH, а затем по каплям – раствор пероксида водорода. Наблюдайте изменение окраски, предполагая образование ионов  $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$  (желтого цвета). Запишите наблюдения и составьте соответствующее уравнение реакции образования пероксокомплекса ванадия (V).

## **3. Контрольные задания для самостоятельной работы**

### **Задача 3.1. (Для всех вариантов)**

Охарактеризуйте элементы V, Nb, Ta по следующей схеме:

- 1) электронное строение атома (электронная формула);
- 2) возможные степени окисления его ионов;
- 3) формулы оксидов и соответствующих им гидроксидов;

4) кислотно-основный характер оксидов и гидроксидов.

**Задача 3.2.** (Многовариантная)

Осуществите следующие превращения (см. табл. 3.1). Для реакций ионного обмена составьте молекулярное и ионное уравнения, для окислительно-восстановительных реакций – молекулярное и электронное уравнения. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах приведены в Приложении 1.

Таблица 3.1

Исходные данные для задачи 3.2

№ варианта	Последовательность превращений
1	$V_2O_5 \rightarrow VO \rightarrow VCl_2 \rightarrow V(OH)_3 \rightarrow V_2O_3$
2	$V_2O_4 \rightarrow K_2V_4O_9 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow VOHSO_4$
3	$V_2O_5 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VCl_2 \rightarrow V(OH)_2 \rightarrow VO$
4	$NH_4VO_3 \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow V(OH)_3 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VCl_4 \rightarrow VOCl_2$
5	$V_2O_5 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VCl_2 \rightarrow V_2O_5$
6	$VCl_3 \rightarrow V \rightarrow HVO_3 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VCl_3$
7	$V_2O_5 \rightarrow V \rightarrow VO_2 \rightarrow VOSO_4 \rightarrow Na_2V_4O_9 \rightarrow Na_3VO_4$
8	$V_2O_5 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VCl_2 \rightarrow VOHCl$
9	$V \rightarrow H_3VO_4 \rightarrow VOI_2 \rightarrow VI_3 \rightarrow V(OH)_3 \rightarrow V_2O_3$
10	$V \rightarrow HVO_3 \rightarrow V_2O_5 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VOHCl_2 \rightarrow VCl_3$
11	$NH_4VO_3 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VCl_2 \rightarrow V(OH)_2 \rightarrow VO$
12	$VOHSO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow H_3VO_4 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VO(OH)_2$
13	$VCl_2 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow NH_4VO_3 \rightarrow V_2(SO_4)_3$
14	$VCl_3 \rightarrow V(OH)_3 \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow HVO_3 \rightarrow VOCl_2$
15	$V_2(SO_4)_3 \rightarrow VOHSO_4 \rightarrow V(OH)_3 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow VOCl_2$
16	$K_3VO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow VOSO_4 \rightarrow VO(OH)_2 \rightarrow Na_2V_4O_9$
17	$VOSO_4 \rightarrow VO(OH)_2 \rightarrow K_2V_4O_9 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow VCl_3$
18	$VO(OH)_2 \rightarrow Na_2V_4O_9 \rightarrow Na_3VO_4 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VOHCl_2$
19	$NaVO_3 \rightarrow VOSO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3 \rightarrow VOHSO_4 \rightarrow V(OH)_3$
20	$VO_2 \rightarrow K_2V_4O_9 \rightarrow K_3VO_4 \rightarrow VCl_3 \rightarrow V(OH)_3$
21	$V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow Na_2V_4O_9 \rightarrow Na_3VO_4 \rightarrow VCl_3$
22	$V \rightarrow VCl_2 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VOCl_2 \rightarrow VO_2Cl$
23	$V \rightarrow VOSO_4 \rightarrow VO(OH)_2 \rightarrow Na_2V_4O_9 \rightarrow Na_3VO_4$
24	$V \rightarrow H_3VO_4 \rightarrow VOI_2 \rightarrow VI_3 \rightarrow V(OH)_3$
25	$V \rightarrow HVO_3 \rightarrow V_2O_5 \rightarrow VCl_3 \rightarrow VOCl_2$

**Задача 3.3.** (Многовариантная)

Составьте молекулярное и электронные уравнения реакций (см. табл. 3.2). Стандартные окислительно – восстановительные потенциалы в водных растворах приведены в Приложении 1.

Таблица 3.2

Исходные данные для задачи 3.3

№ варианта	Исходные вещества	№ варианта	Исходные вещества
1	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	14	$\text{VOSO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
2	$\text{V} + \text{HNO}_3 =$	15	$\text{VSO}_4 + \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KOH} =$
3	$\text{VSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	16	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{HCl}_{\text{конц}} =$
4	$\text{V} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} =$	17	$\text{VCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} =$
5	$\text{V}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 =$	18	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
6	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} =$	19	$\text{VOSO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
7	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} =$	20	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
8	$\text{Na}_3\text{VO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 =$	21	$\text{VSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
9	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{HCl} =$	22	$\text{V} + \text{HNO}_3 =$
10	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	23	$\text{V}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 =$
11	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	24	$\text{VCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} =$
12	$\text{VSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	25	$\text{VOSO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
13	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$	26	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} =$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

**Цель работы:** изучение свойств соединений элементов шестой группы главной и побочной подгрупп.

### 1. Теоретическое введение

#### 1.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы

Главную подгруппу VI группы составляют элементы: O, S, Se, Te, Po (рис. 1.1).

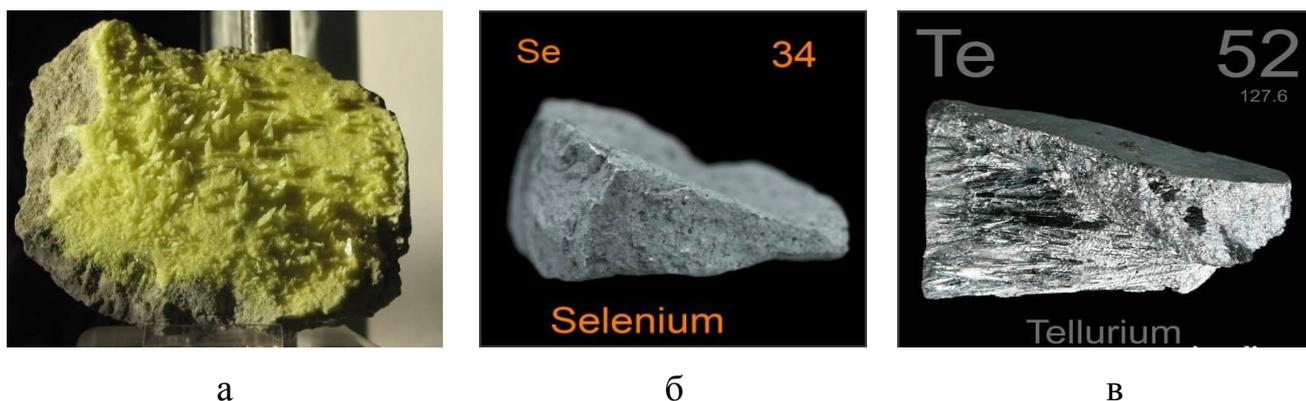


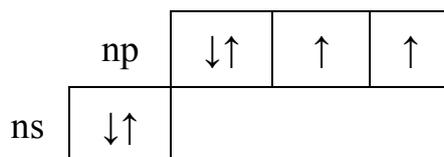
Рис. 1.1. Сера (а), селен (б), теллур (в)

Атомы этих элементов во внешнем слое имеют по шесть электронов:

$ns^2 np^4$  (p – электронное семейство),

где n – номер периода, совпадающий с числом электронных слоев атома соответствующего элемента.

В нормальном (невозбужденном состоянии) элементы имеют валентность, равную двум, которую можно определить по электронографической формуле.



В возбужденных состояниях атомов валентность указанных элементов повышается до 4 и 6 за счет перехода одного из спаренных электронов в состояние ns на свободные d - орбитали. Только атом кислорода имеет одну валентность, равную двум, т.к. во втором электронном слое d - орбиталь отсутствует.

Степени окисления указанных элементов также переменны (табл. 1.1). В свободном состоянии эти элементы, имеющие по шесть электронов во внешнем слое, проявляют неметаллические свойства, кроме радиоактивного полония, изучение свойств которого не входит в данную работу.

Некоторые характеристики атомов элементов  
главной подгруппы VI группы

Символ элемента	№ периода, n	Электронная структура внешнего и предвнешнего слоев	Радиус атома, А	Потенциал ионизации, эВ	Относительная электроотрицательность	Степени окисления элементов в соединениях
O	2	$1s^2 2s^2 2p^4$	0,60	13,61	3,6	-2; -1 ( $O_2^{-2}$ ), +2 ( $OF_2$ )
S	3	$\dots 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	1,04	10,36	2,5	-2, +4, +6
Se	4	$\dots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	1,16	9,75	2,4	-2, +4, +6
Te	5	$\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$	1,43	9,02	2,1	-2, +4, +6

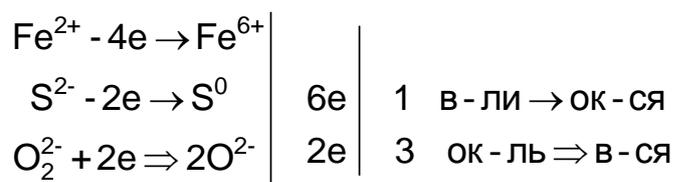
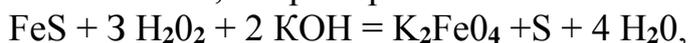
При увеличении порядкового номера указанных элементов наблюдается увеличение радиуса атома и соответственно уменьшение потенциала ионизации, что приводит к ослаблению неметаллических свойств (см. табл. 1.1).

Неметаллические свойства указанных элементов проявляются и при образовании соединений с водородом, в которых они проявляют отрицательную степень окисления -2.



В данном ряду наблюдается усиление кислотных свойств.

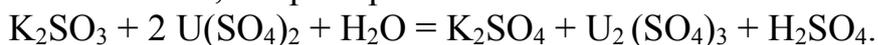
В окислительно – восстановительных реакциях сероводородная, селеноводородная, теллуридоводородная кислоты и их соли проявляют только восстановительные свойства, например



В ряду  $S^{2-} - Se^{2-} - Te^{2-}$  восстановительные свойства усиливаются, что объясняется ослаблением неметаллических свойств элементов с увеличением радиусов атомов и ионов соответственно, а следовательно, ослабление склонности к образованию соединений с отрицательной степенью окисления.

В положительных степенях окисления +4 и +6 S, Se, Te образуют кислотные оксиды и гидроксиды типа  $\text{Э}O_2 - H_2\text{Э}O_3$ ;  $\text{Э}O_3 - H_2\text{Э}O_4$ . Как двухосновные эти кислоты образуют два ряда солей – кислые, например,  $KH\text{Э}O_3$ ,  $KH\text{Э}O_4$  и средние, например,  $K_2\text{Э}O_3$ ,  $K_2\text{Э}O_4$ .

В окислительно – восстановительных реакциях соединения этих элементов со степенью окисления +4 могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, например



В данной реакции S (IV) проявляет восстановительные свойства.



В данной реакции S (IV) проявляет окислительные свойства.

В высшей степени окисления +6 S, Se, Te проявляют только окислительные свойства, например



В данной реакции S (VI) проявляет окислительные свойства.

### 1.2. Общая характеристика элементов побочной подгруппы VI группы

Побочную подгруппу VI группы составляют элемент Cr, Mo, W (рис. 1.2).



а



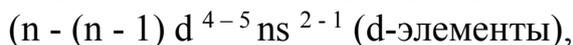
б



в

Рис. 1.2. Хром (а), молибден (б), вольфрам (в)

Атомы этих элементов во внешнем слое имеют по 1 - 2 электрона:



поэтому в свободном состоянии проявляются металлические свойства, что подтверждается и значениями радиусов, и потенциалов ионизации (табл. 1.2).

Таблица 1.2

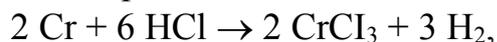
Некоторые характеристики атомов элементов  
побочной подгруппы VI группы

Символ элемента	№ периода	Электронная структура внешнего и предвнешнего слоев	Радиус атома, А	Потенциал ионизации, эВ	Степени окисления элементов в соединениях
Cr	4	... 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	1,25	6,76	+3, +6, (+2)
Mo	5	... 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	1,36	7,10	+6, +4, (+3)
W	6	... 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	1,41	7,98	+6, +4

Эти металлы в свободном (и особенно компактном) состоянии при обычных условиях довольно устойчивы к кислороду концентрированным серной и азотной

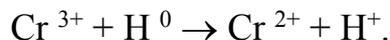
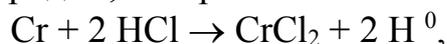
кислотам, что объясняется образованием на их поверхностях прочных оксидных пленок.

Соединения этих металлов могут быть получены при растворении их в кислотах или при сплавлении со щелочами, например



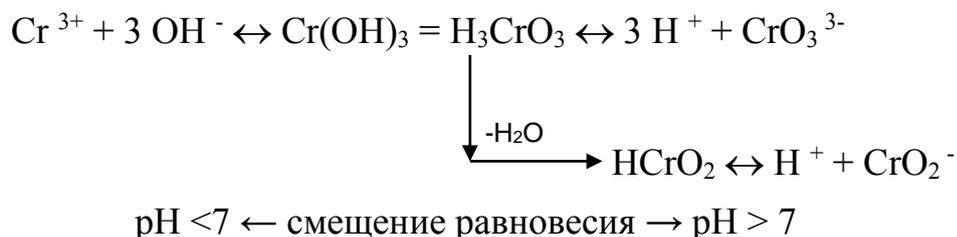
Наибольшее значение в практике имеет хром и его соединения, свойства которых изучают при выполнении данной работы. Для хрома в соединениях более устойчивы степени окисления +3, +6.

Соединения Cr (II) весьма неустойчивы и могут быть получены при восстановлении соединений Cr (III) сильными восстановителями, например, атомарным водородом, который можно получить по реакции

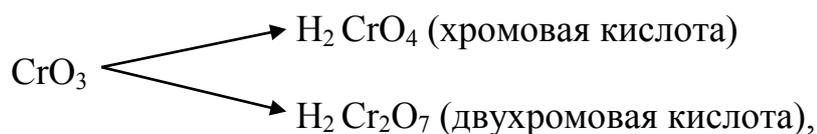


Соединения Cr (II) очень легко окисляются, поэтому практического значения не имеют.

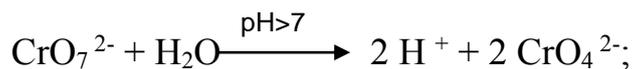
Cr (III) образует амфотерный оксид и гидроксид, поэтому в растворе  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  диссоциирует по сложной схеме.



Cr (VI) образует кислотный оксид и две кислоты



которым соответствуют соли  $\text{CrO}_4^{2-}$  (хроматы) и  $\text{CrO}_7^{2-}$  (дихроматы). Данные соли легко переходят друг в друга при изменении кислотности раствора



поэтому в кислых растворах более устойчивы дихроматы, в щелочных – хроматы.

В окислительно – восстановительных реакциях соединения Cr (III) проявляют восстановительные свойства (при восстановлении до Cr (II) - окислительные, что не характерно), соединения Cr (VI) - только окислительные. Состав продуктов реакции зависит от кислотности раствора (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Зависимость состава продуктов реакции от кислотности раствора

Среда	Соединения	Потенциал перехода, В
Кислая	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}$	1,36
Щелочная	$\text{CrO}_3^{3-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$	0,12

Хром, как d – элемент со сложной структурой электронных слоев атома, склонен к образованию комплексных соединений типа  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и т.д.

Сходство хрома с элементами главной подгруппы проявляются только в высшей степени окисления +6, например:

$\text{CrO}_3$	$\text{SO}_3$	– кислотные оксиды
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	– кислоты
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	– слабые окислители
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	– сильные окислители и т.д.

## 2. Порядок выполнения работы

### 2.1. Соединения серы

#### 2.1.1. Получение и свойства $\text{H}_2\text{S}$

Опыт выполняется в вытяжном шкафу

1) В пробирку положите несколько кусочков сернистого железа  $\text{FeS}$ , прилейте 3 – 5 мл хлороводородной (соляной) кислоты (1 : 1) и закройте пробкой с прямой короткой газоотводной трубкой. Выделяется сероводород. Отметьте его цвет и запах. Составьте уравнение реакции получения  $\text{H}_2\text{S}$ .

2) Полоску фильтрованной бумаги смочите раствором нитрата свинца (II) и поднесите к отверстию трубки. Наблюдается образование черного налета на бумаге. Напишите реакцию образования сульфида свинца в молекулярной и ионной формах.

3) Зажгите сероводород у конца газоотводной трубки. Сероводород горит голубым пламенем, образуя  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (полное сгорание). Подержите над пламенем сухой холодный стакан, наблюдая образование капелек воды. Составьте молекулярное и электронное уравнение реакции.

4) Внесите в пламя горящего сероводорода холодный предмет (например, фарфоровую крышку от тигля). Наблюдать образование желтого налета свободной серы.

Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции. Сделайте вывод о свойствах сероводорода.

### 2.1.2. Восстановительные свойства соединений серы в низшей степени окисления (многовариантный опыт – табл. 2.1)

Таблица 2.1

Данные к опыту 2.1.2

Вариант	А (окислитель)	В (среда)	С (восстановитель)
1	Br <sub>2</sub> – вода	-	H <sub>2</sub> S – раствор
2	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S
3	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S – раствор
5	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	H <sub>2</sub> S – раствор
6	FeCl <sub>3</sub>	-	H <sub>2</sub> S – раствор
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	H <sub>2</sub> S – раствор
8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 : 1)	-	H <sub>2</sub> S – раствор
9	Cl <sub>2</sub> – вода	-	H <sub>2</sub> S – раствор
10	HNO <sub>3</sub> (1 : 1)	-	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S
11	KMnO <sub>4</sub>	КОН (конц.)	Na <sub>2</sub> S
12	Br <sub>2</sub> – вода	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S

К 2-3 каплям раствора А прибавьте 3 – 4 капли раствора В, затем раствор С до видимых изменений. Если опыт не получается при комнатной температуре, содержимое пробирки нагрейте на водяной бане.

Составьте молекулярное и электронное уравнение реакции, отметьте происходящие изменения. Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах серы в данном опыте.

### 2.1.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений серы (IV) (многовариантный опыт – табл. 2.2)

По 1 – 2 кристаллика сульфита натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) поместите в две пробирки, добавьте по 5 – 6 капель растворителя А, затем в первую пробирку добавьте несколько капель раствора или несколько кристалликов восстановителя В, во вторую – окислителя С до видимых изменений. Если опыт не получается при комнатной температуре, содержимое пробирки нагрейте на водяной бане.

Отметьте наблюдаемые изменения, составьте молекулярные и электронные уравнения обеих реакций.

Сделайте вывод об окислительно – восстановительных свойствах серы (IV).

Данные к опыту 2.1.3

Вариант	А (растворитель)	В (восстановитель)	С (окислитель)
1	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S – раствор	KMnO <sub>4</sub>
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	NaJ	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	KJ	KMnO <sub>4</sub>
4	NaOH (конц.)	NaJ	Br <sub>2</sub> – вода
5	H <sub>2</sub> O	FeSO <sub>4</sub> (кр)	Br <sub>2</sub> – вода
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	FeSO <sub>4</sub> (кр)	J <sub>2</sub> – вода
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	KJ	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кр)
8	KOH (конц.)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	KMnO <sub>4</sub>
9	NaOH (2 Н)	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> – вода
10	HNO <sub>3</sub> (2 Н)	Na <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
11	NaOH (2 Н)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	J <sub>2</sub> – вода
12	KOH (2 Н)	CrCl <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> – вода

**2.1.4. . Окислительные свойства соединений серы(VI) (многовариантный опыт – табл. 2.3)**

Опыты с концентрированным раствором серной кислоты проводите в вытяжном шкафу!

В пробирку поместите 1 – 2 капли, или 1 – 2 кристаллика, или 1 гранулу восстановителя, указанного в табл. 2.3, прилейте несколько капель концентрированного раствора серной кислоты (осторожно, избегая попадания на одежду и открытые части тела!). Отметьте наблюдаемые изменения. Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции.

Сделайте вывод об окислительно – восстановительных свойствах соединений серы в высшей степени окисления.

Таблица 2.3

Данные к опыту 2.1.4

Вариант	Восстановитель
1	S (порошок)
2	C (порошок)
3	Zn (гранула)
4	KJ (кр. или раствор)
5	KBr (крист.)
6	H <sub>2</sub> S (раствор)
7	FeSO <sub>4</sub> (кр.) + H <sub>2</sub> O до растворения
8	MnO <sub>2</sub> (кр.)
9	KNO <sub>2</sub> (кр. или раствор)
10	NaNO <sub>2</sub> (кр. или раствор)
11	Cu (порошок или проволока) \
12	NaJ (кр. или раствор)

## **2.2. Соединения хрома**

### **2.2.1. Получение соли хрома (II)**

К 8 – 10 каплям раствора соли хрома (III) добавьте 2 – 3 капли концентрированного раствора хлороводородной кислоты (опыт выполняйте в вытяжном шкафу), микрошпатель цинковой пыли или одну гранулу цинка и несколько капель органического растворителя (бензола, бензина или ксилола). Нагрейте и отметьте происходящие изменения окраски раствора. Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции, имея в виду, что восстановителем служит атомарный водород, полученный по реакции цинка с хлороводородной (соляной) кислотой.

### **2.2.2. Получение и свойства гидроксида хрома (II)**

К части раствора, полученного в опыте 2.2.1, добавьте несколько капель раствора щелочи (2 Н), отметьте цвет осадка. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.

Разделите осадок на три части, к одной добавьте избыток щелочи, к другой – кислоты. Что наблюдается? Какие свойства проявляет гидроксид хрома (II)?

Составьте молекулярные и ионные уравнения возможных реакций.

В третьей пробирке наблюдайте окисление гидроксида хрома (II) в гидроксид хрома (III). Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции. Сделайте вывод о свойствах соединений хрома (II).

### **2.2.3. Обнаружение соединений хрома (II)**

К части раствора, полученного в опыте 2.2.1, добавьте несколько капель раствора ацетата натрия. Отметьте наблюдаемые изменения и составьте уравнение реакции.

### **2.2.4. Получение и свойства гидроксида хрома (III)**

В две пробирки внести по 2 – 3 капли раствора соли хрома (III) и осторожно, по каплям добавьте раствор щелочи (2 Н) до образования осадка в обеих пробирках. Отметьте цвет осадка и составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.

В одну пробирку добавьте избыток щелочи, в другую – сильной кислоты до растворения осадка в обеих пробирках, составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, сделайте вывод о свойствах гидроксида хрома (III).

### **2.2.5. Восстановительные свойства соединений хрома (III) (многовариантный опыт)**

К 2 – 3 каплям раствора А добавьте 3 – 4 капли раствора В, затем несколько капель или кристаллов вещества С до видимых изменений (см. табл. 2.4). При необходимости содержимое пробирки нагрейте на водяной бане. Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции. Сделайте вывод об окислительно – восстановительных свойствах соединений хрома (III).

Данные к опыту 2.2.5

Вариант	А	В	С
1	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NaOH}$ (конц.)	$\text{Br}_2$ – вода
2	$\text{CrCl}_3$ (кр.)	$\text{NaOH}$ (конц.)	$\text{H}_2\text{O}_2$
3	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (кр.)	$\text{KOH}$ (конц.)	$\text{Na}_2\text{O}_2$ (кр.)
4	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 Н)	$\text{KMnO}_4$
5	$\text{CrCl}_3$ (кр.)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)	$\text{KClO}_3$ (кр.)
6	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (кр.)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 : 1)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
7	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (кр.)	$\text{HNO}_3$ (1 : 1)	$\text{NaBiO}_3$
8	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{KOH}$ (2 Н)	$\text{Cl}_2$ – вода
9	$\text{CrCl}_3$ (кр.)	$\text{NaOH}$ (2 Н)	$\text{Br}_2$ – вода
10	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (кр.)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 Н)	$\text{NaBiO}_3$ (кр.)
11	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (кр.)	$\text{NaOH}$ (конц.)	$\text{KMnO}_4$
12	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{KOH}$ (конц.)	$\text{H}_2\text{O}_2$

### 2.2.6. Равновесие в системе хромат - дихромат

В одну пробирку поместите по несколько капель раствора дихромата калия и раствора щелочи (2 Н) до изменения цвета.

В другую пробирку – по несколько капель раствора хромата калия и кислоты (2 Н) до изменения цвета. Отметьте наблюдаемые изменения, составьте молекулярные и ионные уравнения реакций. Сделайте вывод о причинах происходящих взаимопревращений соединений хрома (VI).

### 2.2.7. Окислительные свойства соединений хрома (VI) (многовариантный опыт)

К капле раствора дихромата калия добавьте несколько капель раствора А и раствора (или кристалликов) вещества В (см. табл. 2.5.) до видимых изменений. При необходимости содержимое пробирки нагрейте. Отметьте наблюдаемые изменения, составьте молекулярное и электронное уравнения реакций. Сделайте вывод об окислительных свойствах соединений хрома в высшей степени окисления (VI).

Таблица 2.5

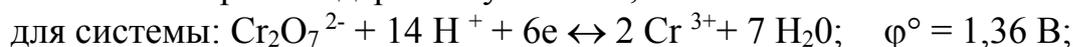
Данные к опыту 2.2.7

Вариант	А	В
1	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 Н)	$\text{H}_2\text{S}$ (р-р)
2	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 Н)	$\text{FeSO}_4$ (кр.)
3	$\text{NaOH}$ (2 Н)	$\text{SnCl}_2$ (р-р)
4	$\text{KOH}$ (2 Н)	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ (кр.)

Вариант	А	В
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (кр.)
6	HCl (2 Н)	NaNO <sub>2</sub> (кр.)
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	KJ
8	KOH (конц.)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (кр.)
9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	NaJ
10	HCl (2 Н)	KBr
11	NaOH (2 Н)	FeSO <sub>4</sub> (кр)
12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 Н)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Кр.)

### 2.2.8. Направление окислительно – восстановительных реакций с участием соединений хрома (VI)

1) Определите направление реакции окисления сульфата марганца (II) дихроматом калия при стандартных условиях, если



2) Рассчитайте минимальную концентрацию одного из веществ (моль/л) при известной концентрации второго вещества (см. табл. 2.6), при которой возможно самопроизвольное протекание процесса (при расчетах принять:  $\Delta\varphi = 0$ ;  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л;  $C(\text{Cr}^{3+}) = C(\text{MnO}_4^-) = 10^{-6}$  моль/л).

Таблица 2.6

Данные к опыту 2.2.8

Вариант	C (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ), моль/л	C (MnSO <sub>4</sub> ), моль/л
1	0,1	X
2	X	0,1
3	0,2	X
4	X	0,2
5	0,3	X
6	X	0,3
7	0,4	X
8	X	0,4
9	0,5	X
10	X	0,5
11	0,6	X
12	X	0,6

3) Выполните опыт, для чего в пробирку поместите 4 – 5 капель раствора дихромата калия, прилейте 5 – 7 капель 2 Н раствора серной кислоты, 1 каплю раствора сульфата марганца (II).

Содержимое пробирки нагрейте на водяной бане до видимых изменений, отметьте их.

Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции.

Сделайте вывод об условиях самопроизвольного направления реакций окисления – восстановления.

### 3. Контрольные задания для самостоятельной работы

#### Задача 3.1. (Многовариантная)

Привести молекулярные и ионно – молекулярные или электронные уравнения реакций по схеме превращений (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1

Исходные данные для задачи 3.1

Номер варианта	Схема превращений
1	$O_2 \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow O_2$
2	$S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow S$
3	$Se \rightarrow SeO_2 \rightarrow SeO_3 \rightarrow H_2Se$
4	$Te \rightarrow TeO_2 \rightarrow TeO_3 \rightarrow H_2Te$
5	$H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow FeSO_4 \rightarrow S$
6	$H_2SeO_3 \rightarrow H_2SeO_4 \rightarrow SeO_2 \rightarrow Se$
7	$H_2TeO_3 \rightarrow H_2TeO_4 \rightarrow TeO_2 \rightarrow Te$
8	$H_2O_2 \rightarrow H_2O \rightarrow O_2 \rightarrow SeO_2$
9	$SO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow H_2S \rightarrow Na_2S$
10	$SeO_3 \rightarrow SeO_2 \rightarrow Se \rightarrow H_2Se \rightarrow K_2Se$
11	$TeO_3 \rightarrow TeO_2 \rightarrow Te \rightarrow H_2Te \rightarrow Fe_2Te_3$
12	$Na_2S \rightarrow S \rightarrow FeS \rightarrow FeSO_4$
13	$Se \rightarrow SeO_3 \rightarrow SeO_2 \rightarrow Se$
14	$Te \rightarrow TeO_2 \rightarrow TeO_3 \rightarrow Te$
15	$O_2 \rightarrow H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow KCrO_2$
16	$Cr \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr$
17	$K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow NaCrO_2$
18	$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow CrCl_3$
19	$Cr(OH)_3 \rightarrow KCrO_2 \rightarrow Cr(NO_3)_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7$
20	$Cr \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_2CrO_4$
21	$Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Na_3CrO_3 \rightarrow Na_2CrO_4$
22	$Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6] \rightarrow H_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3$
23	$K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow NaCrO_2 \rightarrow Cr$
24	$Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7$
25	$Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr$
26	$Cr \rightarrow Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7$
27	$Cr_2O_3 \rightarrow CrO_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_3 \rightarrow Cr$
28	$Cr \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow CrCl_2 \rightarrow H_2Cr_2O_7$
29	$Cr \rightarrow CrCl_3 \rightarrow H_2Cr_2O_7 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow NaCrO_2$
30	$Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_2CrO_4$

**Задача 3.2.** (Многовариантная)

Составить молекулярные и электронные уравнения реакций (см. табл. 3.2.)

Таблица 3.2

Исходные данные для задачи 3.2

Номер варианта	Исходные вещества
1	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
2	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow$
3	$\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 +$
5	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
6	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KCrO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
7	$\text{KCrO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
8	$\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
9	$\text{MnSe} + \text{HClO}_4 \rightarrow$
10	$\text{H}_2\text{SO}_4^{\text{K}} + \text{Zn} \rightarrow$
11	$\text{H}_2\text{Te} + \text{H}_2\text{SO}_4^{\text{K}} \rightarrow$
12	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
13	$\text{H}_2\text{Te} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
14	$\text{H}_2\text{Se} + \text{FeCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
15	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$
16	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
17	$\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
1B	$\text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Cr (VI)} + \dots$
19	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{SO}_2 \rightarrow$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
21	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
22	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
23	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
24	$\text{CrCl}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cr (II)} + \dots$
25	$\text{CrO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$
26	$\text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
27	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
28	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
29	$\text{Cr} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow$
30	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ (ГАЛОГЕНЫ)

**Цель работы:** изучение свойств соединений элементов седьмой группы главной подгруппы (галогенов).

### 1. Теоретическое введение

#### 1.1. Общая характеристика галогенов

Главную подгруппу VII группы периодической системы Д. И. Менделеева составляют галогены. К ним относятся фтор, хлор, бром, йод (рис. 1.1).

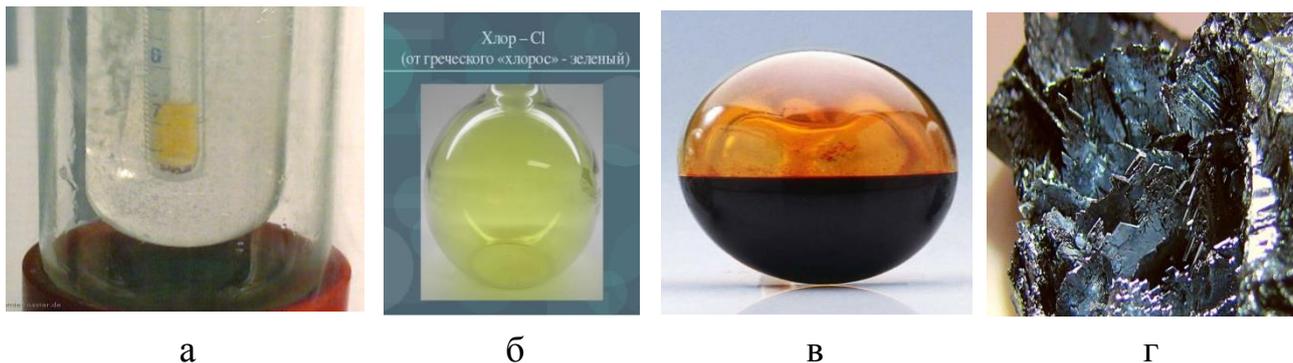
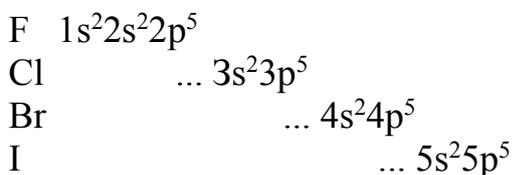


Рис. 1.1. Жидкий фтор (а), охлаждённый жидким азотом; хлор (б); бром (в); йод (г)



Галогены относятся к р-элементам и являются неметаллами. Важнейшие константы представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Некоторые физико – химические свойства элементов  
главной подгруппы VII группы

Период	Символ элемента	Радиус атома, нм	Сродство к электрону, кДж/моль	Ионизационный потенциал, эВ	Относительная электроотрицательность	Стандартный электродный потенциал, В
2	F	0,133	334	17,42	4,0	2,87
3	Cl	0,181	355	12,97	3,0	1,36
4	Br	0,196	334	11,84	2,8	1,07
5	I	0,220	305	10,45	2,6	0,54

С увеличением порядкового номера галогенов в ряду фтор – йод увеличиваются радиусы атомов, уменьшается относительная электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства. Из табл. 1.1 следует, что сродство к электрону и, следовательно, окислительная способность галогенов уменьшается в ряду  $F_2, Cl_2, Br_2, I_2$ .

### 1.2. Характеристика степени окисления галогенов

Атомы галогенов имеют во внешнем электронном слое семь электронов, поэтому легко присоединяют один электрон, проявляя степень окисления -1.

Для хлора, брома, йода характерны положительные степени окисления +1, +2, +5, +7. Фтор имеет степень окисления только -1.

#### 1.2.1. Соединения галогенов с водородом

Соединения галогенов с водородом называют галогеноводородами. Они представляют собой бесцветные газообразные вещества, обладают резким запахом и хорошо растворяются в воде. Водные растворы их, кроме HF, являются сильными кислотами. В ряду HF – HCl – HBr – HI кислотные свойства усиливаются, т.к. с увеличением атомного радиуса галогена падает прочность химической связи в молекулах галогеноводородов.

В окислительно – восстановительных реакциях галогеноводороды и их соли проявляют восстановительные свойства. Например:



Восстановительные свойства в ряду HCl – HBr – HI усиливаются.

#### 1.2.2. Кислородные соединения галогенов

Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Известные для хлора, брома, йода кислородные соединения приведены в табл. 1.2.

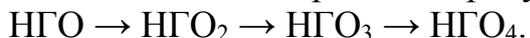
Таблица 1.2

Кислородные соединения галогенов

Степень окисления	Хлор			Бром			Йод		
	оксид	кислота	соль	оксид	кислота	соль	оксид	кислота	соль
+1	$Cl_2O$	HClO хлорноватистая	KClO гипохлорит	$Br_2O$	HBrO бромноватистая	KBrO гипобромит		HIО иодноватистая	KIO гипоидит
+3		HOClO <sub>2</sub> хлористая	KClO <sub>2</sub> хлорит						
+5		HOClO <sub>3</sub> хлорноватая	KClO <sub>3</sub> хлорат		HBrO <sub>3</sub> бромноватая	KBrO <sub>3</sub> бромат $I_2O_3$		HOIO <sub>3</sub> иодноватая	KIO <sub>3</sub> иодит
+7	$Cl_2O_7$	HOClO <sub>4</sub> хлорная	KClO <sub>4</sub> перхлорат		HBrO <sub>4</sub> бромная			HOIO <sub>4</sub> йодная	KIO <sub>4</sub> периодат Ag <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> ортопериодат

По мере увеличения числа атомов кислорода в роду НГО, НГО<sub>2</sub>, НГО<sub>3</sub>, НГО<sub>4</sub> возрастает степень окисления галогена и усиливаются кислотные свойства кислот. НСlO<sub>4</sub> – самая сильная из всех минеральных кислот.

Кислородные соединения галогенов весьма непрочны. Устойчивость кислородных соединений возрастает в ряду



Прочность кислородных соединений галогенов связана со степенью заполнения электронами свободных d – орбиталей в атоме галогена. Чем ближе степень заполнения d – орбитали, тем прочнее соединение.

С увеличением прочности в ряду НГО, НГО<sub>2</sub>, НГО<sub>3</sub>, НГО<sub>4</sub>, падает окислительная активность соединений. Наибольшую окислительную активность имеют кислоты типа НГО.

В ряду НСlO → НВrO → НlO окислительные свойства усиливаются.

Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении соединения хлора.

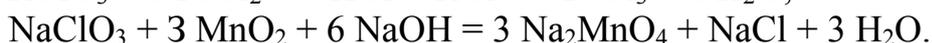
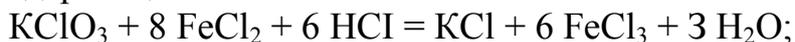
Изменение свойств в ряду кислородосодержащих кислот хлора можно выразить следующей схемой:

Усиление кислотных свойств, повышение устойчивости



Усиление окислительной способности

С увеличением степени окисления хлора устойчивость его кислородсодержащих кислот возрастает, а их окислительная способность понижается. Кислородсодержащие кислоты и их соли являются окислителями, например:



## 2. Порядок выполнения работы

### 2.1. Получение галогенов

#### 2.1.1. Получение хлора (опыт проводится под тягой!)

Варианты 1 – 5 (табл. 2.1).

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1 микрошпатель кристаллического вещества А и добавьте по каплям концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/мл) до выделения газа. Закройте пробирку пробкой. Отметьте цвет газа. Напишите уравнение реакции.

Вариант 6 (табл. 2.1).

В пробирку с газоотводной трубкой насыпьте смесь диоксида марганца и хлорида натрия (1 : 1) и добавьте по каплям серной кислоты (2 : 1) до выделения газа. Напишите уравнение реакции получения хлора, учитывая, что одним из продуктов реакции является NaHSO<sub>4</sub>.

Данные по вариантам к опыту 2.1.1

Номер варианта	Исходное вещество (А)	Номер варианта	Исходное вещество (А)
1	$\text{KMnO}_4$	4	$\text{PbO}_2$
2	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5	$\text{KClO}_3$
3	$\text{MnO}_2$	6	$\text{MnO}_2 + \text{NaCl}$

**2.1.2. Получение брома (групповой опыт) (опыт проводится под тягой!)**

В пробирку поместите 1 микрошпатель кристаллического бромида калия и 1 микрошпатель диоксида марганца. Смесь тщательно перемешайте и добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты. Наблюдайте выделение бурых паров брома. Напишите уравнение реакции.

**2.1.3. Получение йода (групповой опыт) (опыт проводится под тягой!)**

В пробирку поместите 1 микрошпатель кристаллического иодида калия и 1 микрошпатель диоксида марганца. Смесь тщательно перемешайте и добавьте 1–2 мл концентрированной серной кислоты. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

**2.2. Взаимодействие веществ с хлором (опыт проводится под тягой!)**

Перед выполнением опыта большую пробирку наполнить газообразным хлором и закрыть пробкой (см. опыт 2.1.1). Исходные вещества по вариантам приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Исходные вещества по вариантам к опыту 2.2

Номер варианта	Исходное вещество (А)	Номер варианта	Исходное вещество (А)
1	$\text{Cu}$	4	$\text{Sn}$
2	$\text{Fe}$	5	$\text{P}$
3	$\text{Sb}$	6	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (скипидар)

**Вариант 1**

Возьмите тонкую медную пластинку щипцами, нагрейте в пламени спиртовки и быстро внесите в пробирку с хлором. После остывания пробирки налейте в нее немного воды. Наблюдайте окрашивание раствора в голубой цвет. Напишите уравнение реакции.

**Вариант 2**

В железной ложечке нагрейте в пламени спиртовки немного железных опилок и всыпьте их в пробирку с хлором. Наблюдайте горение железа в хлоре. Напишите уравнение реакции.

### Вариант 3

В железной ложечке нагрейте немного порошка сурьмы, слегка подогрейте и всыпьте его в пробирку с хлором. Наблюдайте горение сурьмы в хлоре. Напишите уравнение реакции.

### Вариант 4

Возьмите кусочек оловянной фольги щипцами, нагрейте в пламени спиртовки и опустите его в пробирку с хлором. Наблюдайте образование капель сильно дымящейся жидкости  $\text{SnCl}_4$ . Напишите уравнение реакции.

### Вариант 5

Металлическую ложечку с сухим красным фосфором опустите в пробирку с хлором. Наблюдайте образование смеси  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$ . Напишите уравнение реакции.

### Вариант 6

Кусочек фильтрованной бумаги, смоченной скипидаром, опустите в пробирку с хлором. Наблюдайте воспламенение и обугливание бумаги, и образование сажи.

## **2.3. Окислительные свойства хлорной, бромной и йодной воды**

Исходные вещества по вариантам приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Исходные вещества по вариантам к опыту 2.3

Номер варианта	Исходное вещество (А)	Номер варианта	Исходное вещество (А)
1	$\text{H}_2\text{S}$	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2	$\text{SnCl}_2$	5	$\text{Na}_2\text{SO}_3$
3	$\text{NaNO}_2$	6	$\text{FeSO}_4$

В три пробирки поместите отдельно по 5 – 6 капель: в первую – хлорной, во вторую – бромной и в третью – йодной воды.

В каждую пробирку добавьте 5 – 6 капель раствора А (варианты 1 – 4) или  $\frac{1}{4}$  микрошпателя вещества А (варианты 5 – 6) до исчезновения окраски хлорной, бромной и йодной воды. Напишите соответствующие уравнения реакций.

## **2.4. Сравнение окислительной активности свободных галогенов (опыт проводится под тягой!)**

В три пробирки внесите по 3 – 5 капель растворов: в первую – бромид калия, в две другие – йодида калия. Во все пробирки добавьте по 4 – 5 капель бензола или толуола.

В две пробирки с растворами бромид калия и йодида калия добавьте по 2 – 4 капли хлорной воды, в третью пробирку с раствором йодида калия - бромной воды. Содержание пробирок перемешайте стеклянной палочкой, которую каждый раз тщательно промывайте водой и вытирайте фильтрованной бумагой. Какова

окраска бензольного слоя в каждой из пробирок? По окраске определите, какой галоген выделяется в свободном состоянии в каждом случае.

Напишите уравнения реакций взаимного вытеснения галогенов. Укажите окислитель и восстановитель в каждом случае. Как изменяется окислительная способность галогенов от хлора к йоду? Сравните свой вывод с величинами окислительно – восстановительных потенциалов (см. Приложение 2).

## 2.5. Получение водородных соединений галогенов (групповой опыт)

### 2.5.1. Получение хлороводорода и его растворение в воде (опыт проводится под тягой!)

В фарфоровую чашку налейте дистиллированную воду, подкрашенную синим лакмусом.

В микроколбу 1 на  $\frac{1}{4}$  ее объема насыпьте сухого хлорида натрия. Смочите его двумя каплями воды и добавьте 5 – 6 капель концентрированной серной кислоты. Микроколбу 1 быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой 2 (рис. 2.1).

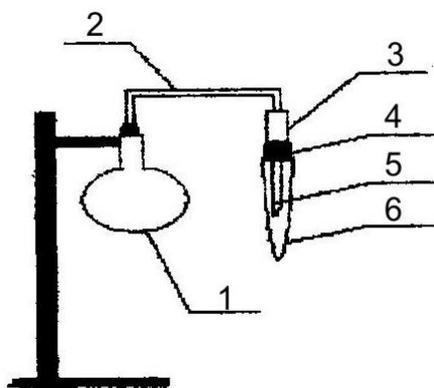


Рис. 2.1. Прибор для получения хлороводорода: 1 – кругло-донная колба; 2 – газоотводная трубка; 3 – резиновая соединительная трубка; 4 – резиновая пробка; 5 – капиллярная трубка; 6 – коническая пробирка

Капиллярную трубку 5 опустите в пробирку – газоприемник 6. Пробка 4, через которую проходит капилляр, не должна закрывать отверстия пробирки, чтобы воздух свободно вытеснялся поступающим газом. Наполнение производите 3 – 4 мин. Наблюдайте появление белого дыма у отверстия пробирки и объясните причину его образования. Наполнив пробирку хлороводородом, плотно закройте ее пробкой. Капилляр 5 отсоедините от трубки 2, быстро закройте ее указательным пальцем и, перевернув пробирку вверх дном, опустите конец капилляра в приготовленную в фарфоровой чашке воду, подкрашенную лакмусом. Под водой снимите палец с капилляра и наблюдайте быстрое заполнение пробирки водой (образование фонтана) вследствие большой растворимости хлороводорода в воде. Отметьте изменение окраски лакмуса. Чем это можно объяснить? Напишите уравнение реакции получения хлороводорода. Зарисуйте прибор.

### 2.5.2. Получение бромоводорода и иодоводорода (опыт проводится под тягой!)

Положите в одну пробирку 2 – 3 микрошпателя бромид калия, в другую – иодида калия. В обе пробирки добавьте по 5 – 6 капель концентрированной фосфорной кислоты. Подогрейте растворы на водяной бане. Наблюдайте выделение бромоводорода и иодоводорода в виде белого дыма. Напишите уравнения реакций.

### 2.6. Восстановительные свойства галогеноводородов и их солей

Исходные вещества по вариантам приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Исходные вещества по вариантам к опыту 2.6

Номер варианта	Исходное вещество (А)		Номер варианта	Исходное вещество (А)	
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.	-	4	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2 Н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2	KMnO <sub>4</sub>	2 Н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	FeCl <sub>3</sub>	-
3	MnO <sub>2</sub>	2 Н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	NaBiO <sub>3</sub>	2 Н HNO <sub>3</sub>

#### Вариант 1 (табл. 2.4)

В одну пробирку поместите ½ микрошпателя бромид калия, в другую – иодида калия. В каждую пробирку добавьте 5 – 6 капель концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл).

Отметьте выделение бурых паров брома и диоксида серы в первой пробирке, фиолетовых паров йода, серы во второй пробирке.

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод о восстановительной активности галогенид – ионов.

#### Вариант 2 – 6 (табл. 2.4)

В две пробирки поместите по 5 – 6 капель раствора А (вариант 2, 4, 5) или по ¼ микрошпателя вещества А (варианты 3, 6) и прилейте 5 – 6 капель раствора В. В первую пробирку внесите ½ микрошпателя бромид калия, во вторую – иодида калия. В обе пробирки добавьте по 1 мл бензола и тщательно перемешайте.

Наблюдайте окрашивание бензольного слоя. Напишите уравнения соответствующих реакций. Рассчитайте ЭДС по стандартным окислительно-восстановительным потенциалам (см. Приложение 2), укажите направление реакции. Сделайте вывод о восстановительной активности галогенид – ионов.

### 2.7. Получение нерастворимых галогенидов

В три пробирки поместите по 3 – 4 капли раствора А. В первую пробирку добавьте 5 – 6 капель хлорида натрия, во вторую – бромид натрия, в третью – иодида натрия. Исходные вещества по вариантам приведены в табл. 2.5.

В каких пробирках происходит образование осадков? Укажите их цвет. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

## Исходные вещества по вариантам к опыту 2.7

Номер варианта	Исходное вещество (А)	Номер варианта	Исходное вещество (А)
1	$\text{AgNO}_3$	4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$
2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
3	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	6	$\text{CuSO}_4$

**2.8. Окислительные свойства хлоратов и иодатов (групповой опыт)****2.8.1. Окисление сульфата железа (II) хроматом калия**

Растворите в пробирке в небольшом количестве воды  $\frac{1}{2}$  микрошпателя сульфата железа (II). В раствор добавьте 2 – 3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) и  $\frac{1}{2}$  микрошпателя хлората калия  $\text{KClO}_3$ . Перемешайте раствор и прилейте к нему несколько капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (реактив на ион  $\text{Fe}^{3+}$ ). Что наблюдается? Напишите уравнения протекающих реакций.

**2.8.2. Окисление сульфата железа (II) хроматом калия**

В пробирку поместите 2 – 3 капли раствора иодида калия и 1 – 2 капли 2 Н раствора серной кислоты. Смесь перемешайте и добавьте к ней по каплям раствор иодата калия  $\text{KIO}_3$  до появления бурой окраски йода.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что иодат – ион и иодид – ион переходит в свободный йод.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ (ПОДГРУППА МАРГАНЦА)

**Цель работы:** изучение свойств соединений элементов седьмой группы побочной подгруппы (подгруппа марганца).

### 1. Теоретическое введение

#### 1.1. Общая характеристика элементов подгруппы марганца

К металлам побочной подгруппы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева относятся марганец, технеций, рений (рис. 1.1). Эти элементы расположены в середине больших периодов и относятся к числу переходных металлов.



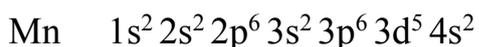
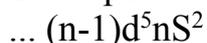
а



б

Рис. 1.1. Марганец (а), рений (б)

Электронная структура этих атомов выражается формулой:



Важнейшие константы элементов подгруппы марганца представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Некоторые физико – химические свойства элементов  
подгруппы марганца

Период	Символ элемента	Радиус атома, нм	Ионизационный потенциал, В	Относительная электроотрицательность	Стандартный электродный потенциал, В
4	Mn	0,1300	7,43	1,60	-0,18
5	Tc	0,1358	7,45	1,36	0,40
6	Re	0,1378	7,87	1,46	0,30

Малое число электронов на внешнем энергетическом уровне и низкий ионизационный потенциал обуславливают металлические свойства марганца, технеция и рения и основные свойства их соединений с низкой степенью окисления. Высшая степень окисления +7 обусловлена образованием связей с помощью всех s и d – электронов.

Химическая активность металлов в ряду марганец – технеций – рений уменьшается, что соответствует их положению в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Из элементов подгруппы марганца наибольшее значение имеет марганец.

### 1.2. Характерные степени окисления и кислотно – основные свойства соединений марганца

Электронное строение атома марганца характеризуется наличием двух s-электронов и пяти d – электронов, поэтому он может проявлять степени окисления от 0 до +7. Устойчивы соединения марганца со степенями окисления +2, +4, +7.

Характер изменения кислотно – основных свойств оксидов и соответствующих им гидроксидов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Кислотно – основные свойства соединений марганца

Вещества	Степени окисления марганца j			
	+2 MnO	+4 MnO <sub>2</sub>	+6 MnO <sub>3</sub>	+7 Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Оксид и его характер	Основной	Амфотерный	Кислотный	Кислотный
Усиление кислотных свойств 				
Гидроксид	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	HMnO <sub>4</sub>
Соль	MnSO <sub>4</sub> MnSO <sub>4</sub>	-	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>

### 1.3. Окислительно - восстановительные свойства соединений марганца

Соединения марганца обладают способностью проявлять окислительно - восстановительные свойства (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Окислительно - восстановительные свойства соединений марганца

Степень окисления	+2	+4	+6	+7
Вещества	MnCl <sub>2</sub> MnSO <sub>4</sub> Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub> Ca(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Окислительно-восстановительные свойства	Восстановители	Окислители и восстановители		Окислители

Соединения марганца с низшей степенью окисления (+2) проявляют только восстановительные свойства (табл. 1.4), которые зависят от кислотности среды.

Таблица 1.4

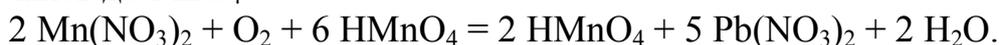
Восстановительные свойства соединений марганца (II) в различных средах

Среда	Процесс окисления	Продукты реакции
Кислая	$Mn^{+2} - 5e = Mn^{+7}$	$Mn_2O_7 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow KMnO_4$
Нейтральная или слабощелочная	$Mn^{+2} - 2e = Mn^{+4}$	$MnO_2$
Щелочная	$Mn^{+2} - 4e = Mn^{+6}$	$MnO_3 \rightarrow H_2MnO_4 \rightarrow K_2MnO_4$

В нейтральной и слабощелочной среда  $Mn^{+2}$  окисляется до  $Mn^{+4}$  проявляет более сильные восстановительные свойства, окисляясь до  $MnO_2$ .



В кислой среде  $Mn^{+2}$  проявляет более сильные восстановительные свойства, окисляясь до  $MnO_4^-$ .



Соединения марганца с высшей степенью окисления +7, например,  $KMnO_4$  проявляют только окислительные свойства. Процесс восстановления  $Mn^{+7}$  зависит от кислотности среды (табл. 1.5).

Таблица 1.5

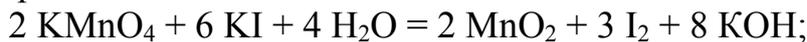
Окислительные свойства соединений марганца (VII) в различных средах

Среда	Процесс восстановления	Продукты реакции
Кислая	$Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$	$MnO \rightarrow Mn(OH)_2 \xrightarrow{\text{кислота}} \text{соль}$
Нейтральная	$Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$	$MnO_2$
Щелочная	$Mn^{+7} + e = Mn^{+6}$	$MnO_3 \rightarrow H_2MnO_4 \xrightarrow{KOH} K_2MnO_4$

Окислительные свойства  $KMnO_4$  сильнее выражены в кислой среде:



Слабее окислительные свойства  $Mn$  (VII) выражены в нейтральной и щелочной средах:

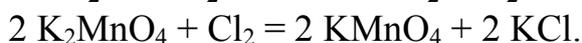


Соединения марганца с промежуточными степенями окисления +4, +6 могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства (табл. 1.6).

Окислительно - восстановительные свойства соединений марганца  
с промежуточными степенями окисления

Процесс восстановления	Среда	Промежуточная степень окисления марганца	Среда	Процесс окисления
$Mn^{+4} + 2e = Mn^{+2}$	Кислая	$Mn^{+4}$	Кислая	$Mn^{+4} - 3e = Mn^{+7}$
			Щелочная	$Mn^{+6} - e = Mn^{+7}$
$Mn^{+6} + 4e = Mn^{+2}$ $Mn^{+6} + 2e = Mn^{+4}$	Кислая Нейтральная	$Mn^{+6}$	Кислая	$Mn^{+6} - e = Mn^{+7}$

При взаимодействии с сильными окислителями  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$ , являются восстановителями.



$K_2MnO_4$  и  $MnO_2$  с сильными восстановителями являются окислителями:



## 2. Порядок выполнения работы

### 2.1. Получение и свойства гидроксида марганца (II) (групповой опыт)

В три пробирки прилейте 2 – 3 капли раствора соли марганца (II) и 2 – 3 капли раствора щелочи до образования белого осадка. В первых двух пробирках испытайте растворимость гидроксида марганца (II) в разбавленных кислотах и в избытке щелочи.

Какими свойствами обладает гидроксид марганца (II) ?

Третью пробирку оставьте в штативе и наблюдайте постепенное изменение цвета осадка.

Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Сделайте вывод о свойствах гидроксида марганца (II).

### 2.2. Восстановительные свойства соединений марганца (II)

Исходные вещества и наблюдаемые изменения в результате реакций по вариантам приведены в табл. 2.1.

Варианты 1, 3, 5, 7 (см. табл. 2.1)

К 2 – 3 каплям раствора соли марганца (II) добавьте 2 – 3 капли раствора А и раствора окислителя В до образования бурого осадка.

Вариант 2 (см. табл. 2.1)

К 2 – 3 каплям раствора соли марганца (II) добавьте 7 – 8 капель раствора  $HNO_3$  (1 : 1) и  $\frac{1}{4}$  микрошпателя окислителя  $NaBiO_3$ . Наблюдайте изменение окраски раствора.

Варианты 4, 8 (см. табл. 2.1)

В пробирку поместите  $\frac{1}{2}$  микрошпателя окислителя В, добавьте 7 – 8 капель раствора  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), 1 каплю раствора соли марганца (II) и нагрейте на водяной бане до изменения окраски раствора.

Вариант 6 (см. табл. 4.1)

В пробирку внесите 1 микрошпатель окислителя  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , добавьте 2-3 капли раствора соли марганца (II) и нагрейте на водяной бане до образования осадка.

Таблица 2.1

Исходные вещества и наблюдаемые изменения по вариантам к опыту 2.2

Номер варианта	Исходное вещество		Наблюдаемые изменения
	А	В	
1	2 Н NaOH	$\text{H}_2\text{O}_2$	Бурый осадок $\text{MnO}_2$
2	$\text{HNO}_3$ (1 : 1)	$\text{NaBiO}_3$	Малиновая окраска $\text{HMnO}_4$
3	2 Н NaOH	$\text{Br}_2$	Бурый осадок $\text{MnO}_2$
4	$\text{HNO}_3$ (1 : 1)	$\text{PbO}_2$	Малиновая окраска $\text{HMnO}_4$ при нагревании
5		$\text{KMnO}_4$	Бурый осадок $\text{MnO}_2$
6		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Бурый осадок $\text{MnO}_2$ при нагревании
7	2 Н NaOH	$\text{Cl}_2$	Бурый осадок $\text{MnO}_2$ при нагревании
8	$\text{HNO}_3$ (1 : 1)	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Малиновая окраска $\text{HMnO}_4$ при нагревании

Составьте молекулярное уравнение окислительно – восстановительной реакции. Какими свойствами обладают соединения марганца (II)?

**2.3. Окислительно-восстановительные свойства диоксида марганца (групповой опыт)**

**2.3.1. Восстановление диоксида марганца**

В пробирку поместите  $\frac{1}{2}$  микрошпателя диоксида марганца, добавьте 8 капель 2 Н раствора серной кислоты и раствора иодида калия до образования желто-бурой окраски раствора. Добавьте 1 – 2 капли раствора крахмала.

**2.3.2. Окисление диоксида марганца**

В пробирку внесите  $\frac{1}{2}$  микрошпателя диоксида марганца, добавьте 2 – 3 мл раствора  $\text{HNO}_3$  (1 : 1),  $\frac{1}{2}$  микрошпателя  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте изменение окраски раствора.

Составьте молекулярные уравнения реакций. Сделайте вывод о свойствах диоксида марганца.

**2.4. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах**

Исходные вещества – восстановители по вариантам приведены в табл. 2.2.

Исходные вещества – восстановители по вариантам к опыту 2.4

Номер варианта	Восстановитель	Номер варианта	Восстановитель
1	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	5	$\text{NaNO}_2$
2	$\text{KBr}$	6	$\text{K}_2\text{S}$ кристаллический
3	$\text{KNO}_2$	7	$\text{NaBr}$
4	$\text{FeSO}_4$	8	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$

В три пробирки, содержащие по 1 капле раствора перманганата калия, добавьте: в первую – 6 - 10 капель 2 Н раствора серной кислоты; во вторую – 8 - 10 капель дистиллированной воды; в третью – 6 - 8 капель 25 %-го раствора гидроксида натрия.

В каждую пробирку внесите 1 – 2 микрошпателя или 5 – 6 капель 0,5 Н раствора восстановителя, тщательно перемешивая содержимое пробирок до видимых изменений.

Составьте молекулярные уравнения окислительно – восстановительных реакций.

Какими свойствами обладает перманганат калия и как протекает его восстановление в различных средах?

### 3. Контрольные задания для самостоятельной работы

#### *Вариант 1*

1. Напишите для атомов элементов фтора и рения электронные формулы, укажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Cl}_2$  с  $\text{CrCl}_3$  в щелочной среде

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Cl}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{NaBr}$  с  $\text{MnO}_2$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{NaBr}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{В}; \quad E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = +0,94\text{В}.$$

### **Вариант 2**

1. Напишите для атомов элементов хлора и рения электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Br}_2$  с  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  в щелочной среде. Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Br}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{KI}$  с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде. Укажите, какие свойства проявляет  $\text{KI}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений;



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = +0,668\text{В}; \quad E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 = +0,2\text{В}.$$

### **Вариант 3**

1. Напишите для атомов элементов брома и рения электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{I}_2$  с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в нейтральной среде. Укажите, какие свойства проявляет  $\text{I}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{HCl}$ . Укажите, какие свойства проявляет  $\text{HCl}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений;



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}; \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{В}.$$

### **Вариант 4**

1. Напишите для атомов элементов йода и рения электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени

окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Cl}_2$  с  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  в щелочной среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Cl}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{KBr}$  с  $\text{NaBiO}_3$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{KBr}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}; \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = +0,69\text{В}$$

### **Вариант 5**

1. Напишите для атомов элементов фтора и марганца электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Br}_2$  с  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  в щелочной среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Br}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{MnO}_2$  с  $\text{NaCl}$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{NaCl}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,23\text{В}; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{В}.$$

### **Вариант 6**

1. Напишите для атомов элементов хлора и марганца электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Cl}_2$  с  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в щелочной среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Cl}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции взаимодействия  $\text{KBr}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{KBr}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}; \quad E_{\text{S}^0/\text{S}^{2-}}^0 = +0,17\text{В}.$$

### **Вариант 7**

1. Напишите для атомов элементов брома и марганца электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{KIO}_3$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в кислой среде.

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{FeCl}_3$  с  $\text{HI}$ .

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{HI}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,23\text{В}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,54\text{В}.$$

### **Вариант 8**

1. Напишите для атомов элементов йода и марганца электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер,

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Br}_2$  с  $\text{H}_2\text{S}$ .

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Br}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия NaBr с  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет NaBr?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E^0_{\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{В}; \quad E^0_{\text{BiO}_3/\text{Bi}^{3+}} = +1,8\text{В}.$$

### **Вариант 9**

1. Напишите для атомов элементов фтора и технеция электронные формулы, покажете невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

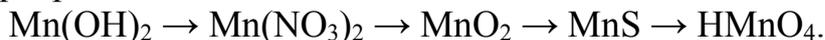
2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{I}_2$  с  $\text{H}_2\text{S}$ .

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{I}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с  $\text{NH}_4\text{I}$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{NH}_4\text{I}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E^0_{\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{В}; \quad E^0_{\text{PO}_4^{3-}/\text{PO}_3^{3-}} = -0,27\text{В}.$$

### **Вариант 10**

1. Напишите для атомов элементов хлора и технеция электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Br}_2$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Br}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия KI с  $\text{NaNO}_2$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет KI?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}.$$

### **Вариант 11**

1. Напишите для атомов элементов брома и технеция электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Cl}_2$  с  $\text{MnSO}_4$ .

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Cl}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{NaI}$  с  $\text{KMnO}_4$  в щелочной среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{NaI}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}; \quad E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 = +0,2\text{В}.$$

### **Вариант 12**

1. Напишите для атомов элементов йода и технеция электронные формулы, покажите невозбужденное и возбужденное состояния атомов, характерные степени окисления. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, водородных соединений, укажите их характер.

2. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{Br}_2$  с  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  в щелочной среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{Br}_2$ ?

3. Составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции взаимодействия  $\text{NaBiO}_3$  с  $\text{NaBr}$  в кислой среде.

Укажите, какие свойства проявляет  $\text{NaBr}$ ?

4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



Для реакций обмена напишите молекулярные и ионные уравнения, для окислительно-восстановительных реакций укажите окислитель и восстановитель.

5. Определите направление и составьте уравнение окислительно – восстановительной реакции в кислой среде, используя следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{В}; \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,04\text{В}$$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ

**Цель работы:** изучение свойств соединений элементов восьмой группы побочной подгруппы.

### 1. Теоретическое введение

Побочную подгруппу VIII группы периодической системы составляют 9 элементов (рис. 1.1):

железо Fe;  
рутений Ru;  
осмий Os;

кобальт Co;  
родий Rh;  
иридий Ir;

никель Ni;  
палладий Pd;  
платина Pt.



а



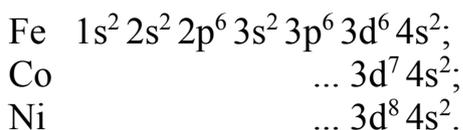
б

Рис. 1.1. Осмий (а), иридий (б)

Сходные между собой элементы этой группы образуют горизонтальные группировки - триады. Элементы Fe - Co - Ni составляют триаду железа, остальные 6 элементов VIII группы образуют семейство платиновых металлов, включающие триады палладия (Ru - Rh - Pd) и платины (Os - Ir - Pt).

#### **1.1. Общая характеристика атомов элементов семейства железа**

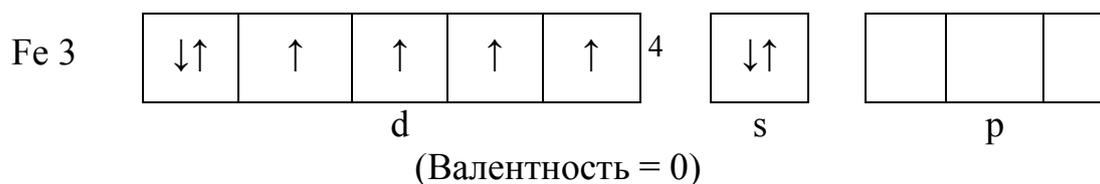
Железо, кобальт и никель относятся к d-элементам. Электронная структура их атомов описывается формулами:



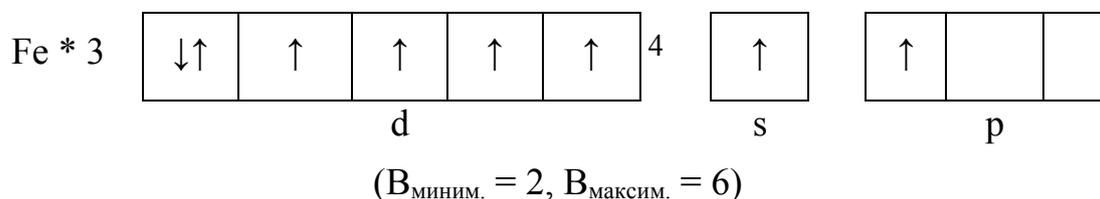
В образовании химических связей участвуют 2 s – электрона внешнего энергетического уровня, а также электроны d – орбиталей предвнешнего слоя.

Электронографические схемы для валентных электронов железа:

– в основном состоянии



– в возбужденном состоянии



Электроннографические схемы для валентных электронов железа показывают, что в своих устойчивых соединениях железо может проявлять степени окисления +3 (что соответствует конфигурации d<sup>5</sup>), +2, реже встречается степень окисления +6.

Характерные степени окисления кобальта и никеля +2 и +3.

Важнейшие характеристики атомов элементов триады железа представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Физико-химические характеристики атомов элементов семейства железа

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	Ковалентный радиус, А <sup>0</sup>	Первый потенциал ионизации, эВ	Электроотрицательность	Содержание в земной коре, масс. %
Fe	26	55,847	1,16	7,870	1,88	4,65
Co	27	58,933	1,15	7,860	1,91	4·10 <sup>-3</sup>
Ni	28	58,710	1,17	7,635	1,90	8·10 <sup>-3</sup>

## 1.2. Свойства простых соединений атомов элементов триады железа

### 1.2.1. Физические свойства

Железо, кобальт, никель – блестящие серебристо-белые тяжелые металлы. Железо и никель пластичны, легко куются и прокатываются, кобальт более тверд и хрупок.

При невысоких температурах (до точки Кюри) все три металла являются ферромагнитными.

Важнейшие физические характеристики металлов семейства железа представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

## Физические свойства металлов триады железа

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$T_{Кюри}, ^\circ\text{C}$	Кристаллические модификации температуры перехода $^\circ\text{C}$	Плотность, $\text{г/см}^3$	Стандартные электродные потенциалы		
						$\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$	$\varphi^0, \text{В}$	
Fe	1536	2750	789	$\alpha$ -Fe	7,87	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	0,44	
				$\beta$ -Fe	769	7,59	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	0,037
				$\gamma$ -Fe	917	7,41		
				$\theta$ -Fe	1394			
Co	1495	2960	1121	$\alpha$ -Co	8,90	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	0,29	
				$\beta$ -Co	427			
Ni	1455	2900	357		8,90	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	0,23	

**1.2.2. Химические свойства**

Железо относится к металлам средней активности, в ряду металлов Fe – Co – Ni химическая активность снижается.

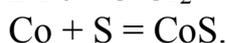
**1.2.2.1. Отношение к простым веществам**

В сухом воздухе тонкая оксидная пленка защищает металлы от окисления. Скорость коррозии железа резко возрастает при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ ; кобальт начинает окисляться кислородом воздуха при  $300^\circ\text{C}$ , никель при  $800^\circ\text{C}$ . Накаленная железная проволока ярко горит в кислороде, образуя окалину  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Во влажном воздухе железо легко корродирует и покрывается ржавчиной  
 $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeO}(\text{OH})$ .

Ржавчина вследствие рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления. Кобальт и никель к влаге воздуха безразличны.

При нагревании (особенно в мелкораздробленном состоянии) железо, кобальт и никель реагируют почти со всеми неметаллами, например:



Соединение железа с углеродом – карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ , называемый цементитом, входит в состав чугуна.

Железо образует ценные сплавы с углеродом: чугун (более 2 % C) и сталь (от 0,2 до 2 % C).

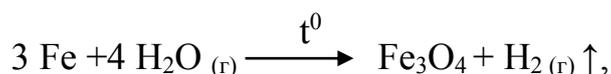
### 1.2.2.2. Отношение к сложным веществам

Располагаясь в ряду напряжений левее водорода, металлы семейства железа вытесняют водород из разбавленных соляной, серной и других минеральных кислот, образуя соли двухвалентных металлов, однако кобальт и никель растворяются в кислотах значительно медленнее железа.

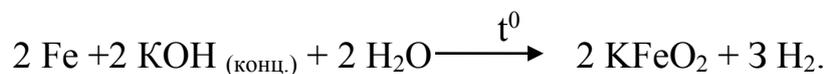
Все металлы легко реагируют с разбавленной азотной кислотой, восстанавливая ее до NO, а сильно разбавленную – до NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (кобальт до N<sub>2</sub>).

Концентрированные серная и азотная кислоты при обычных условиях пассивируют (делают неактивными) все три металла.

Железо, кобальт и никель не растворимы в воде и в растворах холодных щелочей. При высокой температуре железо реагирует с парами воды:



а с горячими концентрированными растворами щелочей образуют соли-ферриты:



### 1.2.3. Вредное воздействие

Пыль кобальта токсична. ПДК (предельно допустимая концентрация): в воздухе – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, в сточных водах – 1 мг/л, в питьевой воде – 0,01 мг/л.

Никель и его соединения также обладают общетоксичным действием. ПДК в воде – 0,1 мг/л, в почве – 3,0 мг/кг; для металлического никеля, оксида и сульфата никеля ПДК в атмосфере воздуха 0,001 мг/м<sup>3</sup>, в воздухе рабочей зоны – 0,005 мг/м<sup>3</sup>.

## 1.3. Свойства соединений Fe(II), Co(II), Ni(II)

### 1.3.1. Кислотно-основные свойства

Свойства оксидов и гидроксидов элементов семейства железа в степени окисления +2 представлены в табл. 1.3. Оксиды Fe (II), Co (II), Ni (II) – не растворимые в воде кристаллические вещества, легко реагирующие с разбавленными растворами кислот, проявляя основные свойства. Растворимость FeO в растворах, а CoO – в расплавах щелочей доказывает их слабую амфотерность (эти реакции идут, вероятно, с образованием комплексных соединений). После прокаливания химическая активность оксида железа (II) снижается, оксид никеля (II) полностью пассивируется.

Гидроксиды железа (II), кобальта (II) и никеля (II) получают взаимодействием растворов соответствующих солей со щелочами.

Свежеосажденный гидроксид железа (II) мгновенно окисляется кислородом воздуха, переходя в гидроксид железа (III). Гидроксид кобальта (II) окисляется медленнее, а гидроксид никеля (II) с кислородом воздуха не взаимодействует.

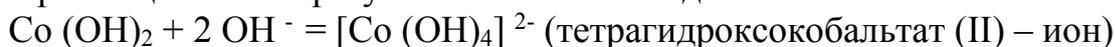
Таблица 1.3

## Кислотно-основные свойства Fe (II), Co (II), Ni (II)

Оксид	Характер оксида	Гидроксид	Характер гидроксида	Примеры солей
FeO черный	Основный (сл. амф.)	Fe(OH) <sub>2</sub> грязно-зеленый	Сл. амф. (основный)	Соль Мора FeSO <sub>4</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
CoO серый ко- ричневый оливково - желтый	Основный (сл. амф.)	Co(OH) <sub>2</sub> синий (α-) розовый (β-)	Сл. амф. (основный)	NiCl <sub>2</sub> , NiSO <sub>4</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
NiO от светло - зеленого до черного	Основный	Ni(OH) <sub>2</sub> яблочно – зеленый	Основный	

Гидроксиды железа (II), кобальта (II), никеля (II) легко взаимодействуют с разбавленными кислотами, проявляя основные свойства.

Гидроксиды железа (II) и кобальта (II) реагируют с концентрированными растворами щелочей образуя комплексные соединения:



Основные свойства оксидов и гидроксидов в ряду Fe(II) - Co(II) - Ni(II) усиливаются.

**1.3.2. Комплексообразование**

Примеры комплексных соединений железа (II), кобальта (II) и никеля (II) приведены в табл. 1.4.

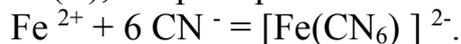
Таблица 1.4

## Комплексные соединения железа (II), кобальта (II), никеля (II)

Ион – комплексообразователь	К.Ч.	Лиганд	Формулы соединений и названия
Fe <sup>2+</sup>	4	OH <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> [Fe(OH) <sub>4</sub> ] тетрагидроксоферрат (II) натрия
	6	H <sub>2</sub> O	[Fe (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] SO <sub>4</sub> сульфат гексаакважелеза (II)
		CN <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] гексацианоферрат (II) калия (желтая кровавая соль)

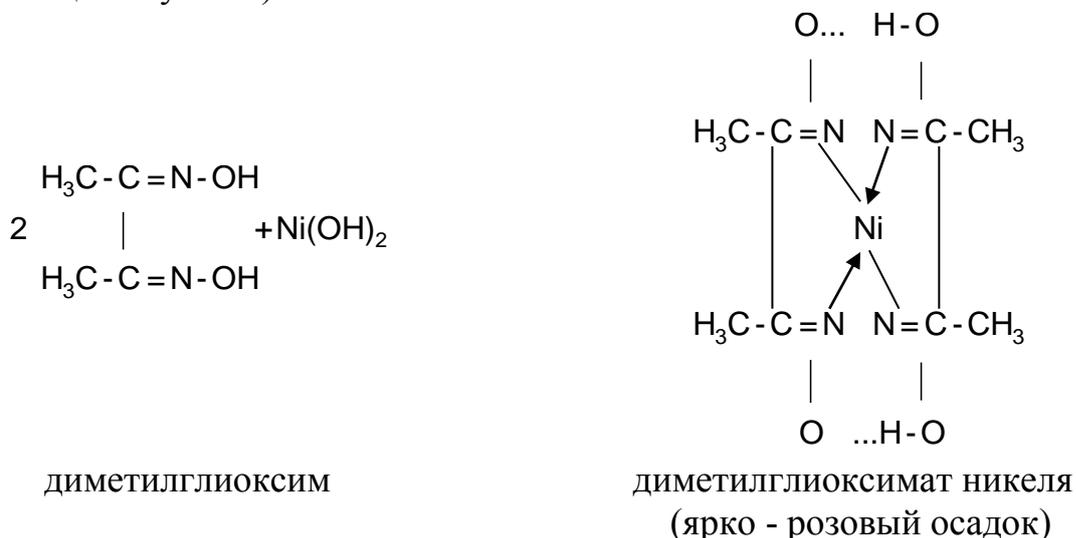
Ион – комплексообразователь	К.Ч.	Лиганд	Формулы соединений и названия
Co <sup>2+</sup>	4	OH <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> [Co(OH) <sub>4</sub> ] тетрогидроксокобальтат (II) натрия
		CNS <sup>-</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Co(CNS) <sub>4</sub> ] тетрароданокобальтат (II) аммония
	6	H <sub>2</sub> O	[Co (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub> хлорид гексааквакобальта (II)
		NH <sub>3</sub>	[Co (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] SO <sub>4</sub> сульфат гексаамминкобальта (II)
		CN <sup>-</sup>	K <sub>4</sub> [Co (CN) <sub>6</sub> ] гексацианокобальтат (II) калия
Ni <sup>2+</sup>	4	CN <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>4</sub> ] тетрацианоникелат (II) калия
		NH <sub>3</sub>	[Ni (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (OH) <sub>2</sub> гидроксид тетраамминникеля (II)
	6	H <sub>2</sub> O	[Ni (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub> хлорид гексаакваникеля (II)
		NH <sub>3</sub>	[Ni (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] SO <sub>4</sub> сульфат гексаамминникеля (II)

Наиболее прочными комплексами Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> являются цианистые. Они образуются при добавлении избытка ционидов к растворам солей Fe (II), Co (II), Ni (II), например:



Гексацианоферрат (II) калия K<sub>4</sub> [Fe(CN<sub>6</sub>)], называемый желтой кровяной солью, используют для обнаружения ионов Fe<sup>3+</sup> (см. п. 2.1.2).

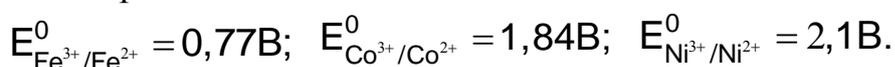
Для аналитического определения ионов Ni<sup>2+</sup> используют реакцию образования комплекса при действии диметилглиоксима на соли никеля в аммиачной среде (реакцию Чугаева):



### 1.3.3. Окислительно-восстановительные свойства

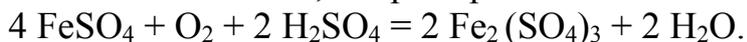
В растворах соединений железа (II), кобальта (II) и никеля (II) проявляют обычно восстановительные свойства.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:



Они показывают, что восстановительные свойства убывают в ряду соединений Fe (II) – Co (II) – Ni (II).

Соли железа (II) легко могут быть переведены в соли железа (III) действием различных окислителей, например:



Окисление соединений кобальта (II) и никеля (II) проводят либо очень сильными окислителями (например, фтором F<sub>2</sub>, или озоном O<sub>3</sub>), либо в присутствии лигандов – комплексообразователей:



окислитель и комплексообразователь



окислитель и комплексообразователь

#### 1.4. Свойства соединений Fe (III), Co (III), Ni (III)

Степень окисления +3 наиболее характерна для железа, соединения кобальта (III) и никеля (III) – неустойчивы.

##### 1.4.1. Кислотно-основные свойства

Свойства оксидов и гидроксидов элементов семейства железа в степени окисления +3 представлены в табл. 1.5.

Гидроксид железа (III) получают при взаимодействии соли железа (III) со щелочами или раствором аммиака.

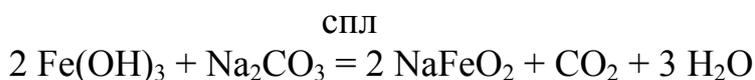
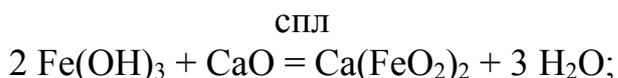
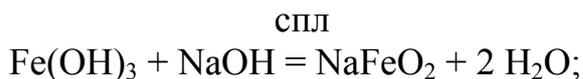
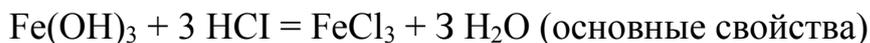
Таблица 1.5

Кислотно-основные свойства соединений  
железа (III), кобальта (III), никеля (III)

Оксид	Гидроксид	Свойства гидроксида	Примеры солей
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> бурый	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый	Слабые амфотерные	FeCl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , NaFeO <sub>2</sub> , Ca(FeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Серый коричневый черный	Co(OH) <sub>3</sub> коричневый CoO(OH) черный	Основные	Не существуют
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * черный	NiO(OH) <sub>3</sub> черный Ni(OH) <sub>3</sub> *	Основные	Не существуют

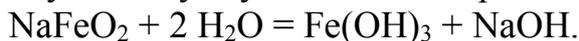
\* существование Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni(OH)<sub>3</sub> нельзя считать установленным.

Гидроксид железа (III) обладает слабой амфотерностью: основные свойства Fe(OH)<sub>3</sub> проявляет при растворении в кислотах, а кислотные – со щелочами, основными оксидами и карбонатами - лишь при сплавлении (спл):



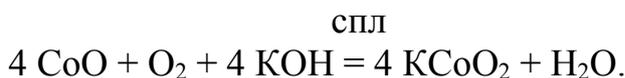
(кислотные свойства)

Соли железистой кислоты  $\text{HFeO}_2$  (ферриты) нацело гидролизуются водой и поэтому не могут существовать в растворах.



Гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) можно получить действием сильных окислителей ( $\text{KClO}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в щелочной среде.

Амфотерные свойства  $\text{Co}(\text{OH})_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  выражены еще слабее, чем у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Кобальтаты (III) и никелаты (III) ( $\text{M}^+\text{Co}^{+3}\text{O}_2$  и  $\text{M}^+\text{Ni}^{+3}\text{O}_2$ ) получают сплавлением  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$  со щелочами в присутствии сильных окислителей, например:



Гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) вступают в реакции с кислотами, проявляя сильные окислительные свойства (см. п.1.4.3).

#### 1.4.2. Комплексообразование

Склонность к комплексообразованию убывает в ряду  $\text{Co}$  (III) –  $\text{Fe}$  (III) –  $\text{Ni}$  (III). Координационное число  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  равно 6.

Некоторые примеры комплексных соединений  $\text{Fe}$  (III) и  $\text{Co}$  (III) приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Комплексные соединения железа (III) и кобальта (III)

Ион - комплексообразователь	Лиганд	Формула соединения и название
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_3$	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ хлорид гексаамминжелеза (III)
	$\text{CN}^-$	$\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль)
	F	$\text{K}_3 [\text{FeF}_6]$ гексафтороферрат (III) калия
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ триоксалатоферрат (III) калия

Ион – комплексобразователь	Лиганд	Формула соединения и название
Co <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>3</sub> хлорид гексаамминкобальта (III)
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] гексанитритокобальтат (III) аммония
	H <sub>2</sub> O, NO, Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> и др.	

При действии раствора аммиака на растворы солей железа (III) аммиакаты не образуются, их можно получить действием аммиака на безводные соли.

Гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) используется в аналитической химии для обнаружения Fe<sup>2+</sup> (см. п. 1.3.2).

Комплексные соединения кобальта (III) обычно получают окислением соединений кобальта (II) в присутствии лигандов (см. п. 1.3.2).

#### 1.4.3. Окислительно-восстановительные свойства

Соединения железа (III), кобальта (III) и никеля (III) проявляют окислительные свойства, которые усиливаются в ряду Fe – Co – Ni.

При действии сильных восстановителей соли железа (III) переходят в соли железа (II).

Гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) растворяются в кислотах с образованием солей двухвалентных кобальта и никеля. Реакция с серной кислотой идет с выделением кислорода, а с соляной кислотой - с выделением хлора.

Восстановительные свойства оксида и гидроксида железа (III) проявляются в реакции получения солей несуществующей железной кислоты H<sub>2</sub>Fe<sup>6+</sup>O<sub>4</sub> – ферратов. В качестве окислителей используют, например, нитрат калия KNO<sub>3</sub> («сухой способ») и раствор гипобромита калия KBrO («мокрый способ») в щелочной среде.

Ферраты являются сильными окислителями ( $E_{FeO_4^{2-}/Fe^{3+}}^0 = +1,7В$ ). По свойствам напоминая перманганат калия, ферраты окисляют хлорид – ионы в кислой среде и при нагревании разлагаются, выделяя кислород:



Выделить железную кислоту из ферратов не удастся из-за ее неустойчивости:



## 2. Порядок выполнения работы

### 2.1. Качественные реакции на ионы $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ (групповой опыт)

#### 2.1.1. Взаимодействие солей железа (II) с красной кровяной солью

Приготовьте в пробирку раствор сульфата железа (II)  $FeSO_4$  и добавьте одну каплю раствора красной кровяной соли – гексацианоферрата (III) калия –  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

**Осторожно!** Гексацианоферрат (III) калия ядовит!

Отметьте цвет осадка. Продукт реакции – турнбулева синь.

Напишите молекулярное и ионно – молекулярное уравнения реакций.

#### 2.1.2. Взаимодействие солей железа (III) с желтой кровяной солью

Поместите в пробирку 2 – 3 капли раствора хлорида железа (III) и добавьте одну каплю раствора желтой кровяной соли - гексацианоферрата (II) калия –  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Продукт реакции – берлинская лазурь. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

#### 2.1.3. Взаимодействие солей железа (III) с роданидом калия или аммония

Поместите в пробирку 2 – 3 капли раствора хлорида железа (III) и добавьте одну каплю роданида калия  $KCNS$  или роданида аммония  $NH_4CNS$ . Такой же опыт проделайте со свежеприготовленным раствором сульфата железа (II)  $FeSO_4$  и убедитесь, что интенсивное кроваво-красное окрашивание характерно лишь для роданида железа (III).

Напишите молекулярное и ионно – молекулярное уравнение реакции.

### 2.2. Получение и свойства гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) (групповой опыт)

В трех пробирках получите гидроксид железа (II), прибавляя к 2 – 3 каплям раствора соли железа (II) 2 Н раствор щелочи по каплям до образования осадка. Отметьте цвет осадка. Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном видах.

Изучите свойства гидроксида железа (II): в первой пробирке испытайте растворимость полученного гидроксида в 2 Н растворе кислоты (соляной или серной), во второй пробирке – в 2 Н растворе щелочи, а в третьей пробирке осадок перемешайте стеклянной палочкой и оставьте на воздухе на 3 – 5 минут.

Для реакций обмена составьте ионное и ионно-молекулярное уравнения, для окислительно-восстановительных реакций – электронное уравнение.

Аналогично получите гидроксиды кобальта (II) и никеля (II) и изучите их свойства. Напишите уравнения проведенных реакций.

Сделайте вывод о свойствах гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II).

### **2.3. Получение и свойства гидроксидов железа (III), кобальта (III) и никеля (III) (групповой опыт)**

#### **2.3.1. Получение и свойства гидроксида железа (III)**

В двух пробирках получите гидроксид железа (III), прибавляя к 2 – 3 каплям раствора соли железа (III) 2 Н раствор щелочи по каплям до образования осадка. Отметьте цвет осадка. Изучите свойства гидроксида железа (III): в первой пробирке испытайте растворимость полученного гидроксида в 2 Н растворе кислоты, а во второй пробирке - в 2 Н растворе щелочи.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций. Сделайте вывод о свойствах гидроксида железа (III).

#### **2.3.2. Получение и свойства гидроксидов кобальта (III) и никеля (III)**

В двух пробирках получите гидроксид кобальта (III), добавляя к 1 – 2 каплям раствора соли кобальта (II) 4 – 5 капель концентрированного раствора щелочи, а затем 2 – 3 капли окислителя – бромной воды – раствора брома Br<sub>2</sub> в воде.

**Осторожно!** Опыты с бромной водой можно проводить только в вытяжном шкафу!

Отметьте изменение цвета осадка. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты.

Слейте с осадков жидкости и изучите растворимость полученного гидроксида кобальта (III): в первой пробирке – в 2 Н растворе серной кислоты, во второй пробирке – концентрированном растворе соляной кислоты.

Какие газы выделяются в первой и во второй пробирках?

Составьте уравнения происходящих реакций.

Аналогично получите гидроксид никеля (III) и изучите его свойства. Напишите уравнения соответствующих реакций. Реакции гидроксидов кобальта (III), никеля (III) с растворами серной и соляной кислот относятся к окислительно – восстановительным. Сделайте вывод о свойствах гидроксидов кобальта (III), никеля (III).

### **2.4. Восстановительные свойства солей железа (II)**

Исходные вещества – окислители по вариантам приведены в табл. 2.1.

К 2–3 каплям раствора окислителя добавьте 5–10 капель 2Н раствора серной кислоты и 3–4 капли свежеприготовленного раствора соли железа (II). Наблюдайте изменение окраски растворов.

Докажите наличие в полученном растворе ионов Fe<sup>3+</sup> при помощи растворов роданида калия KCNS или желтой кровяной соли (гексациано-феррата (II) калия K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Исходные вещества – окислители по вариантам к опыту 2.4

Вариант	Окислитель
1	$\text{KMnO}_4$
2	$\text{H}_2\text{O}_2$
3	$\text{Br}_2$
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
5	$\text{Cl}_2$
6	$\text{HNO}_3$ (конц)

Составьте молекулярные уравнения проведенных реакций.

Рассчитайте электродвижущую силу реакции при стандартных условиях, используя данные Приложения 2.

### 2.5. Окислительные свойства солей железа (III)

Исходные вещества – восстановители по вариантам приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Исходные вещества – окислители по вариантам к опыту 2.5

Вариант	Восстановитель
1	$\text{KI}$ (тв.)
2	$\text{H}_2\text{S}$ (раствор)
3(*)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тв.)
4	$\text{SnCl}_2$ (тв.)
5	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ (тв.) !
6	$\text{Zn}$ (гранула)

\* тиосульфат-ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  окисляется до  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

К капле раствора хлорида железа (III) добавьте несколько кристалликов или 2 – 3 капли раствора восстановителя. Отметьте изменение окраски.

Докажите наличие в полученном растворе ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при помощи раствора красной кровяной соли – гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Составьте уравнения проведенных реакций. Рассчитайте ЭДС реакции при стандартных условиях, пользуясь данными Приложения 2.

**Осторожно!** Гексацианоферрат (III) калия ядовит!

### 2.6. Комплексные соединения железа (III), кобальта (III) и никеля (III)

Исходные вещества по вариантам приведены в табл. 2.3.

К 1 – 2 каплям раствора А добавьте раствор Б до изменения окраски раствора или до выпадения осадка.

Составьте молекулярное и ионно – молекулярное уравнения образования комплексного соединения.

Исходные вещества по вариантам к опыту 2.6

Вариант	Исходные вещества		Примечание
	А	Б	
1	FeCl <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	К.ч. (Fe) = 6
2	NiSO <sub>4</sub>	2 Н NH <sub>4</sub> OH	К.ч. (Ni) = 6
3	CoSO <sub>4</sub>	KCNS (тв.)	К.ч. (Co) = 4
4	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	KCNS (разб.раствор)	К.ч. (Fe) = 6
5	NiSO <sub>4</sub> (1к.)	Диметилглиоксим – 1 капля 2 Н NH <sub>4</sub> OH – 1 капля	К.ч. (Ni) = 6
6	FeCl <sub>3</sub>	NaF	К.ч. (Fe) = 6

Назовите комплексное соединение, укажите его строение, состав.

Напишите уравнение диссоциации комплексного соединения по стадиям и запишите выражение для константы нестойкости.

### 3. Контрольные задания для самостоятельной работы

#### Задача 3.1. (Многовариантная)

Охарактеризуйте элемент с порядковым номером N... (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1

Исходные данные для задачи 3.1

Вариант	N	Вариант	N
1	26	11	27
2	27	12	28
3	28	13	44
4	44	14	45
5	45	15	46
6	46	16	76
7	76	17	77
8	77	18	78
9	78	19	27
10	26	20	28

*Примечание:* при написании электронной формулы необходимо учесть «провал» одного электрона в атомах рутения, родия и платины и двух электронов – в атоме палладия.

Укажите:

- 1) состав атома (число электронов, протонов, нейтронов, заряд ядра атома);
- 2) распределение электронов по энергетическим слоям;
- 3) электронную формулу;
- 4) электронное семейство;
- 5) свойства простого вещества;

- 6) число валентных электронов;
- 7) электронографическую схему для валентных электронов;
- 8) в основном состоянии;
- 9) в возбужденном состоянии;
- 10) валентности и степени окисления;
- 11) формулы и названия характерных соединений (оксидов, гидроксидов, солей).

**Задача 3.2.** (Многовариантная)

Напишите уравнения реакций для указанных превращений (см. табл. 3.2): для реакций обмена составьте ионные уравнения, для окислительно – восстановительных реакций – электронные уравнения. Назовите продукты реакций.

Таблица 3.2

Исходные данные для задачи 3.2

Вариант	Превращения
1	$\text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiO(OH)} \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni(CN)}_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{Ni(CN)}_6]$
2	$\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{FeOHCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe(CN)}_6]$
3	$\text{Co(NO}_3)_2 \rightarrow (\text{t}^\circ) \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 \text{ б/в} \rightarrow [\text{Co(NH}_3)_6] \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Co(OH)}_2$
4	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni(NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiOHNO}_3 \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{K}_4\text{Ni(CNS)}_6]$
5	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{BaFeO}_4$
6	$\text{CoCO}_3 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow [\text{Co(NH}_3)_6]_6\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co(NH}_3)_6]_6\text{Cl}_3$
7	$\text{FeO} \rightarrow \text{FeSCo}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow [\text{Fe(OH)}_2]_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{KFeO}_2$
8	$\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow [\text{Co(OH)}_2]_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{K}_3[\text{Co(NO)}_2]_6$
9	$\text{K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeOHSO}_4 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe(CNS)}_6]$
10	$\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co(OH)}_3 \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoS} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow [\text{Co(NH}_3)_6]_6\text{Cl}_3$
11	$\text{Ni(NO}_3)_3 \rightarrow \text{NiCO}_3 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{NiO(OH)} \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{NiCl}_6]$
12	$\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{H}_3[\text{Fe(PO}_4)_2]$
13	$\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{Co(OH)}_3 \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$
14	$\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow [\text{Ni(NH}_3)_6] \text{SO}_4 \rightarrow [\text{Ni(NH}_3)_6] (\text{ClO}_4)_2$
15	$\text{Fe(OH)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$
16	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoOH(NO}_3) \rightarrow \text{Co(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Co(OH)}_4]$
17	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] \rightarrow \text{FeCl}_2$
18	$\text{Ni(OH)}_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Ni(CO}_3)_2] \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{Ni(OH)}_3$
19	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaFeO}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe(CN)}_6]$
20	$\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoO(OH)} \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{Co(CN)}_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{Co(CN)}_6] \rightarrow \text{K}_3[\text{Co(CN)}_6]$

**Задача 3.3.** (Многовариантная)

Напишите ионное и молекулярное уравнения первой стадии реакции гидролиза соли, указанной в табл. 3.3. Укажите реакцию среды и интервал pH в растворе.

Таблица 3.3

Исходные данные для задачи 3.3

Вариант	Соль	Вариант	Соль
1	Сульфат платины (II)	11	Хлорид платины (IV)
2	Хлорид палладия (IV)	12	Сульфат палладия (IV)
3	Нитрат платины (IV)	13	Хлорид кобальта (II)
4	Сульфат железа (II)	14	Хлорид железа (II)
5	Хлорид никеля (II)	15	Нитрат железа (III)
6	Нитрат кобальта (II)	16	Сульфат никеля (II)
7	Хлорид железа (III)	17	Нитрат железа (II)
8	Хлорид никеля (II)	18	Сульфат железа (III)
9	Сульфат кобальта (II)	19	Нитрат платины (II)
10	Нитрат палладия (II)	20	Бромид железа (III)

**Задача 3.4.** (Многовариантная)

Напишите уравнения электродных процессов и суммарную реакцию при электролизе электролита, указанного в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Исходные данные для задачи 3.4

Вариант	Электролит	Вариант	Электролит
1	Раствор FeSO <sub>4</sub>	11	Расплав FeBr <sub>2</sub>
2	Расплав FeCl <sub>3</sub>	12	Раствор CoSO <sub>4</sub>
3	Раствор Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13	Раствор FeCl <sub>2</sub>
4	Раствор Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	14	Раствор Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
5	Расплав NiCl <sub>2</sub>	15	Раствор FeBr <sub>2</sub>
6	Раствор FeBr <sub>2</sub>	16	Расплав CoCl <sub>2</sub>
7	Раствор CoCl <sub>2</sub>	17	Расплав FeBr <sub>3</sub>
8	Расплав FeCl <sub>2</sub>	18	Раствор NiSO <sub>4</sub>
9	Раствор NiCl <sub>2</sub>	19	Раствор Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10	Раствор Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	Раствор FeCl <sub>3</sub>

**Задача 3.5.** (Многовариантная)

Напишите уравнения реакции образования комплексного соединения (см. табл. 3.5).

Укажите:

- 1) название комплексного соединения;
- 2) строение комплексного соединения;
- 3) диссоциацию комплексного соединения (по стадиям);
- 4) выражение для константы нестойкости.

Таблица 3.5

Исходные данные для задачи 3.5

Вариант	Исходные вещества	Примечания
1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaF} \rightarrow$	к.ч. (Fe (III)) = 6
2	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaBrO} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$	к.ч. (Co (III)) = 6 *
3	$\text{NiSO}_4 + \text{KCN} \rightarrow$	к.ч. (Ni (II)) = 4
4	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	к.ч. (Fe (III)) = 6 *
5	$\text{PtCl}_2 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow$	к.ч. (Pt (II)) = 4
6	$\text{CoCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$	к.ч. (Co (III)) = 6 *
7	$\text{FeCl}_2 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow$	к.ч. (Fe (II)) = 4
8	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow$	к.ч. (Co (II)) = 4
9	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$	к.ч. (Ni (II)) = 4
10	$\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$	к.ч. (Pt (IV)) = 4 *
11	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$	к.ч. (Fe (III)) = 6
12	$\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$	к.ч. (Co (III)) = 6 *
13	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$	к.ч. (Fe (III)) = 6
14	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	к.ч. (Fe (III)) = 6 *
15	$\text{Ru}(\text{NO}_3)_3 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow$	к.ч. (Ru (III)) = 6
16	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$	к.ч. (Co (III)) = 6 *
17	$\text{PdSO}_4 + \text{HI} \rightarrow$	к.ч. (Pd (II)) = 4
18	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$	к.ч. (Fe (II)) = 6 *
19	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$	к.ч. (Co (II)) = 4
20	$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$	к.ч. (Rh (III)) = 6

\* реакции относятся к окислительно – восстановительным.

**Задача 3.6.** (Многовариантная)

Закончите уравнение окислительно – восстановительной реакции (см. табл. 3.6). Подберите коэффициенты методом электронного баланса.

Таблица 3.6

Исходные данные для задачи 3.6

Вариант	Исходные вещества	Вариант	Исходные вещества
1	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	11	$\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
2	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow$	12	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
3	$\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	13	$\text{BaFeO}_4 \rightarrow (t^\circ) \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
4	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	14	$\text{CoSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
5	$\text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$	15	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{MnO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
6	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	16	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KClO} + \text{KOH} \rightarrow$
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$	17	$\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
8	$\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$	18	$\text{FeCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
9	$\text{Co} + \text{HNO}_3 \text{ (разб.)} \rightarrow$	19	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$
10	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$	20	$\text{Fe} + \text{HNO}_3 \text{ (оч. разб.)} \rightarrow$

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химия элементов [Электронный ресурс]: в 2т. Т.1/Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 2-е изд. (эл.).- Электрон. Текстовые дан. (1 файл pdf: 664 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.- (Лучший зарубежный учебник).- Систем. требования: Adobe Reader XI; экран 10".
2. Химия элементов [Электронный ресурс]: в 2т. Т.2 /Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 2-е изд. (эл.).- Электрон. Текстовые дан. (1 файл pdf: 684 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.- (Лучший зарубежный учебник).- Систем. требования: Adobe Reader XI; экран 10".
3. Коровин Н.В. Общая химия [Текст]: Учебник/Н.В. Коровин.- М.: Высшая школа, 2005.- 556 с.
4. Махоткина Е.С. Растворы электролитов и неэлектролитов [Текст]: учеб. пособие /Е.С.Махоткина, М.В.Шубина, С.А.Крылова. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2012. – 91 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст]: Учебник / Н.С. Ахметов.- М.: ВШ.- 2008.-743 с.
6. Махоткина Е.С. Растворы [Текст]: учеб. пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2006. - 67 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия [Текст]: Учебник / Н.Л. Глинка; под ред. Ермакова А.Е. - М.: Интеграл-Пресс, 2002.-727 с.
8. Практикум по общей и неорганической химии (часть 1) [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 51 с. – Режим доступа: <http://192.168.20.6/marcweb2/default.asp> – Загл. с титул. экрана.
9. Классические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 49 с. – Режим доступа: <http://192.168.20.6/marcweb2/default.asp> – Загл. с титул. экрана.
10. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ [Текст]: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. /Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. — 480 с.
11. Растворы [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина, С.А. Крылова. – Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2014. – 93 с. – Режим доступа: <http://192.168.20.6/marcweb2/default.asp> – Загл. с титул. экрана.
12. Химические элементы и минералы в биосфере [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 55 с. – Режим доступа: <http://192.168.20.6/marcweb2/default.asp> – Загл. с титул. экрана.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Стандартные окислительно – восстановительные потенциалы  
в водных растворах (для элементов V группы побочной подгруппы)

Уравнение полуреакции	$E^0$ , В
$V^{3+} + e = V^{2+}$	-0,255
$V^{2+} + 2 e = V_{TB}$	-1,18
$V^{3+} + 3 e = V_{TB}$	-0,87
$VO^{2+} + 2 H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	+0,337
$VO^{2+} + e = VO^+$	-0,044
$VO_2^+ + 4 H^+ + 2 e = V^{3+} + 2 H_2O$	+0,668
$VO_2^+ + 4 H^+ + 3 e = V^{2+} + 2 H_2O$	+0,36
$VO_2^+ + 4 H^+ + 5 e = V_{TB} + 2 H_2O$	-0,25
$VO_4^{3-} + 6 H^+ + 2 e = VO^+ + 3 H_2O$	+1,26
$H_2VO_4^- + 4 H^+ + e = VO^{2+} + 3 H_2O$	+1,31

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Стандартные окислительно – восстановительные потенциалы

ОВ - пара оф/вф	ОВ – потенциал, $\varphi^0_{\text{оф/вф}}$ , В	Среда	ОВ – пара оф/вф	ОВ – потенциал, $\varphi^0_{\text{оф/вф}}$ , В	Среда
<b>Железо</b>			<b>Азот</b>		
$\text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}^{3+}$	1,70	К	$\text{NO}_3^- / \text{N}_2$	1,24	К
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77	К	$\text{NO}_2^- / \text{NO}$	1,00	К
$\text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}(\text{OH})_3$			$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	0,96	К
$\text{FeO}_4^{2-} / \text{FeOOH}$	0,72	Щ	$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	0,93	К
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36	-	$\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$	0,88	К
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^0$	-0,037	К	$\text{N}_2 / \text{NH}_3$	0,272	К
$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,253	Н	$\text{N}_2 / \text{NH}_3$	-0,14	Н
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$	-0,44	К	<b>Бром</b>		
$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,67	Щ	$\text{Br}_2 / 2 \text{Br}^-$	1,07	-
<b>Кобальт</b>			$\text{BrO}^- / \text{Br}^-$	0,75	Щ
$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$	1,38	К	<b>Йод</b>		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,10	-	$\text{I}_2 / 2 \text{I}^-$	0,54	-
$\text{Co}(\text{OH})_3 / \text{Co}(\text{OH})_2$	0,19	Щ	<b>Кислород</b>		
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}^0$	-0,28	К	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,76	К
<b>Никель</b>			$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,23	К
$\text{NiO}(\text{OH}) / \text{Ni}(\text{OH})_2$	0,49	Щ	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	0,81	Н
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^0$	-0,23	К	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$	0,69	Щ
$\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{Ni}$	-0,75	Щ	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	0,40	Щ
<b>Марганец</b>			<b>Олово</b>		
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1,51	К	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	0,15	К
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$	1,23	К	<b>Хлор</b>		
$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$	0,56	Щ	$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$	1,45	Щ
<b>Хром</b>			$\text{Cl}_2 / 2 \text{Cl}^-$	1,36	-
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2 \text{Cr}^{3+}$	1,33	К	$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	0,92	Щ
<b>Сера</b>			<b>Цинк</b>		
$\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3$	0,161	К	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76	К
$\text{S} / \text{H}_2\text{S}$	0,144	К			
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	0,015	-			
$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	-0,93	Щ			

ОВ-пара – окислительно-восстановительная пара

оф – окисленная форма пары

вф – восстановленная форма пары

ОВ-потенциал – окислительно-восстановительный потенциал

К – кислая среда

Н – нейтральная среда

Щ – щелочная среда

– потенциал не зависит от среды.

Учебное текстовое электронное издание

**Махоткина Елена Станиславовна  
Шубина Марианна Вячеславовна**

**ЭЛЕМЕНТЫ V–VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Лабораторный практикум

1,74 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2018 год  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»  
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,  
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
Кафедра физической химии и химической технологии  
Центр электронных образовательных ресурсов и  
дистанционных образовательных технологий  
e-mail: ceor\_dot@mail.ru