

Н. С. КРЫСАНОВ

Н. С. КРЫСАНОВ

ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАЧАХ

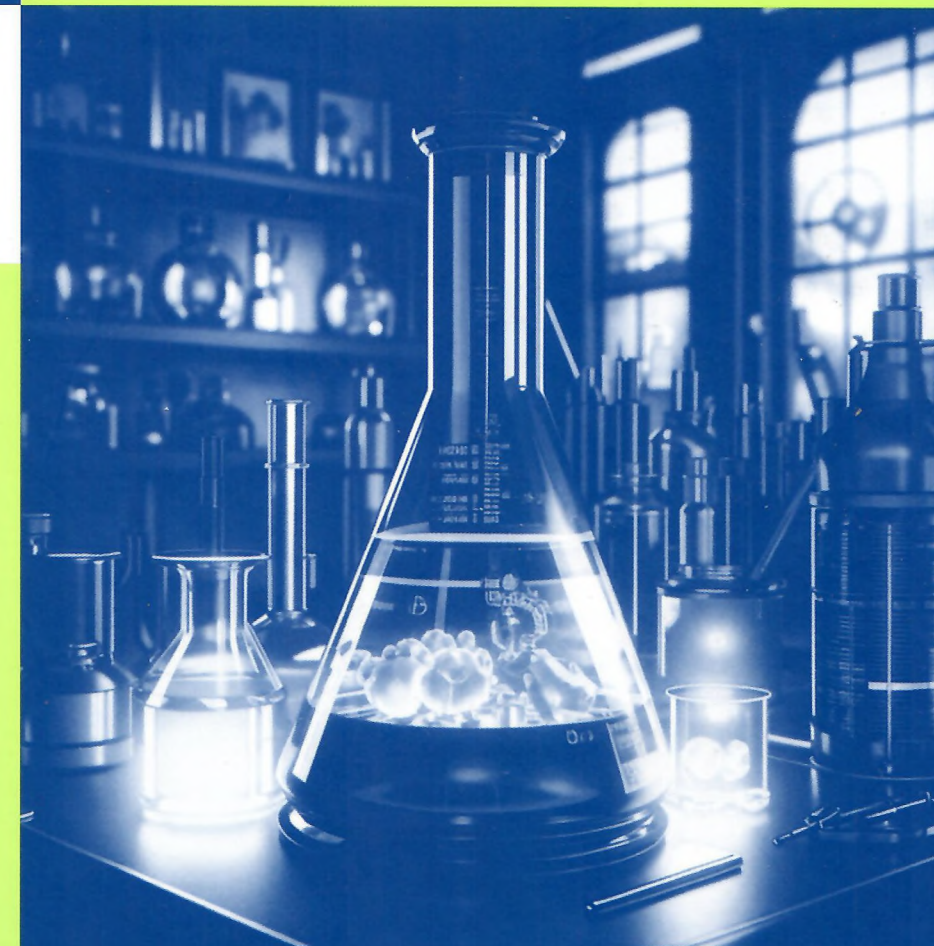
ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАЧАХ



ISBN 978-5-4439-1867-9



9 785443 918679 >



Н. С. Крысанов

Химия непереходных элементов в олимпиадных задачах

Москва
Издательство МЦНМО

УДК 54
ББК 24.1
К85

К85

Крысанов Н. С.

Химия непереходных элементов в олимпиадных задачах. — М.: МЦНМО, 2024. — 312 с.

ISBN 978-5-4439-1867-9

Неорганическая химия является одним из первых разделов химии, с которым школьники знакомятся в начале изучения этой науки.

Этот учебник содержит много нестандартных задач нестандартных задач. В нём вы сможете найти краткую теорию по химии непереходных элементов, дополненную заданиями олимпиад и задачами-цепочками, которые помогут читателю лучше освоить этот непростой материал.

Книга предназначена для школьников, углубленно изучающих химию, и студентов младших курсов химико-биологических специальностей.

ББК 24.1

Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Строение атома. Электронные конфигурации	8
Глава 2. Периодическая система и её основные закономерности	13
Глава 3. Основы строения вещества	21
Глава 4. Основные представления о химии водных растворов ..	28
Глава 5. Основы кристаллохимии	34
Глава 6. Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки	41
Глава 7. Этимология химических элементов	46
7.1. Этимологическая таблица химических элементов	46
7.2. Олимпиадный вызов: проверь себя — угадай элементы!	58
Глава 8. Водород	63
8.1. Получение водорода	63
8.2. Молекулярный водород	63
8.3. Атомарный водород	64
8.4. Гидриды	64
8.5. Вода H_2O	66
8.6. Пероксид водорода H_2O_2	66
8.7. Задания для самостоятельного решения	67
8.8. Решение задач	69
8.9. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочку!	71
Глава 9. Щелочные металлы	73
9.1. Получение щелочных металлов	73
9.2. Свойства простых веществ	74
9.3. Особенности химии лития	75
9.4. Соединения щелочных металлов с азотом	75
9.5. Соединения щелочных металлов с кислородом	76
9.6. Малорастворимые соли щелочных металлов	78
9.7. Комплексные соединения щелочных металлов	78

9.8. Задания для самостоятельного решения	79
9.9. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	80
Глава 10. Щелочноземельные металлы	85
10.1. Химия соединений бериллия	85
10.2. Химия соединений магния	88
10.3. Химия соединений тяжёлых щелочноземельных металлов: кальция, стронция, бария и радия	91
10.4. Задания для самостоятельного решения	94
10.5. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	96
Глава 11. Элементы 13-й группы	101
11.1. Химия соединений бора	101
11.2. Химия соединений алюминия, галлия и индия	105
11.3. Химия соединений таллия	109
11.4. Задания для самостоятельного решения	111
11.5. Решение задач	113
11.6. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	115
Глава 12. Элементы 14-й группы	120
12.1. Химия соединений углерода	120
12.2. Химия соединений кремния	127
12.3. Химия соединений германия	130
12.4. Химия соединений олова	133
12.5. Химия соединений свинца	137
12.6. Задания для самостоятельного решения	142
12.7. Решение задач	146
12.8. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	148
Глава 13. Элементы 15-й группы	155
13.1. Химия соединений азота	155
13.2. Химия соединений фосфора	171
13.3. Химия соединений мышьяка	182
13.4. Химия соединений сурьмы	189
13.5. Химия соединений висмута	194
13.6. Задания для самостоятельного решения	198
13.7. Решение задач	203
13.8. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	208
Глава 14. Элементы 16-й группы	217
14.1. Химия соединений кислорода	217
14.2. Химия соединений серы	220

14.3. Химия соединений селена	237
14.4. Химия соединений теллура	243
14.5. Химия соединений полония	247
14.6. Задания для самостоятельного решения	249
14.7. Решение задач	253
14.8. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	256
Глава 15. Элементы 17-й группы	262
15.1. Получение галогенов	262
15.2. Свойства простых веществ	263
15.3. Взаимодействие галогенов с водой	265
15.4. Бинарные соединения галогенов и водорода	265
15.5. Бинарные соединения галогенов с другими элементами	267
15.6. Бинарные соединения галогенов и кислорода	268
15.7. Оксокислоты галогенов и их соли	271
15.8. Межгалогенные соединения	275
15.9. Поликатионы и полианионы галогенов	276
15.10. Задания для самостоятельного решения	276
15.11. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	279
Глава 16. Элементы 18-й группы	285
16.1. Основные сведения о химии инертных газов	285
16.2. Химия соединений криптона и радона	286
16.3. Химия соединений ксенона	287
16.4. Задания для самостоятельного решения	292
16.5. Решение задач	294
16.6. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!	295
Глава 17. Решение цепочек-вызовов и задач по этимологии	298
Ссылки для просмотра условий и решений задач различных олимпиад	305
Некоторые олимпиадные задачи	307
Список литературы	311

Предисловие

Amicus Plato, sed magis amica veritas.

*Платон мне друг, но истина — ещё
большой друг.*

Аристотель

Уважаемый читатель!

Идея создания этой книги возникла у автора в процессе общения с учениками. В области неорганической химии фундаментальным учебником является «Неорганическая химия в трёх томах под редакцией академика Ю. Д. Третьякова». По нему ведётся преподавание на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова, поскольку формат изложения материала в нём оптимален для обучения студентов.

Однако большое количество представленной авторами информации затруднительно для восприятия школьниками, которые также прибегают к изучению этого пособия в ходе олимпиадной подготовки. В условиях дефицита времени обучающиеся сталкиваются с необходимостью использования более сокращённых аналогов. На момент написания этой книги ни одно пособие не могло предоставить школьникам возможность как в дозированной форме изучать олимпиадную химию, так и отрабатывать теоретические знания на примере решения задач.

Вы держите в руках учебник по олимпиадной неорганической химии, в котором в структурированной форме представлена необходимая теория для успешного написания теоретических туров интеллектуальных соревнований. К каждой теме приложен набор из серии задач из реальных химических олимпиад. В конце глав 8–16 помещены авторские задачи-цепочки, выполнение которых является вызовом для олимпиадников. По завершении каждого раздела вы сможете ознакомиться с решениями всех представленных заданий в удобном формате.

Весь теоретический материал и авторские задачи подготовлены и полностью написаны Никитой Крысановым — абсолютным победителем заключительного этапа ВсОШ по химии, олимпиадным тренером сборной команды города Москвы, заведующим кафедрой химии отдела развития таланта школьников Центра педагогического мастерства и автором заданий регионального и заключительного этапов ВсОШ по химии.

Автор выражает благодарность кандидату химических наук, доценту кафедры неорганической химии химического факультета МГУ Андрею Анатольевичу Дроздову и специалисту по учебно-методической работе Центра педагогического мастерства, методисту кафедры химии Ассоциации победителей олимпиад Виталию Евгеньевичу Куксину за участие в рецензировании учебного пособия и большое количество советов в ходе доработки издания.

Автор признателен сотруднику пресс-службы Центра педагогического мастерства, медиацентра Ассоциации победителей олимпиад Анне Соколовой за проделанную работу по выверке книги на предмет наличия орфографических и пунктуационных ошибок и рецензированию с точки зрения лёгкости восприятия изложенного материала.

Автор выражает благодарность преподавателю кафедры химии Ассоциации победителей олимпиад Ивану Костинову за помощь в подготовке интересных и неординарных подсказок к представленным авторским цепочкам.

Автор признателен сотрудникам издательства МЦНМО, и в особенности Анару Мелик-Еганову за кропотливую работу по подготовке рукописи книги к изданию.

На страницах книги представлены авторские цепочки, выполнение которых является вызовом для олимпиадников. Я убедительно прошу читателей выполнять эти задания честно, не заглядывая в ответы. Тех, кто успешно справится со всеми превращениями, я прошу отправить соответствующее письмо на электронную почту nikita.krysanov@apo-team.ru. Так я смогу предоставить вам дополнительные авторские материалы, которые помогут в дальнейшей олимпиадной подготовке.

*С уважением,
искренне ваш Никита Крысанов,
также известный
под творческим псевдонимом
Соколов С. Н.*

Строение атома. Электронные конфигурации

Изучение неорганической химии традиционно принято начинать с рассмотрения общих вопросов, посвящённых строению атома, основным закономерностям Периодической системы и иным аспектам структурной химии. Комплексное владение таким материалом позволяет существенно упростить процесс понимания неорганической химии и делает её гораздо более интересным для восприятия разделом химии.

Все вещества вокруг нас состоят из простейших единиц, полностью повторяющих химические свойства всего в целом. Они называются молекулами и, в свою очередь, состоят из атомов различных химических элементов, обладающих разными свойствами. Именно поэтому важно разобраться в том, как устроен атом.

В настоящее время широкое распространение получила квантово-механическая модель атома, являющаяся развитием модели Резерфорда. Согласно ей атом состоит из ядра, содержащего в себе протоны и нейтроны, и электронов. При этом точное местоположение последних в атоме предсказать невозможно. Решив основное уравнение квантовой механики — уравнение Шрёдингера, — можно найти области пространства, где вероятность обнаружить электрон максимальна ($> 90\%$). Они называются орбиталями. Используя современный математический аппарат и вычислительную базу, без приближений возможно решить это уравнение исключительно для одноэлектронных систем — водородоподобных ионов He^+ , Li^{2+} и молекулярного иона H_2^+ .

Для классификации орбиталей используют три квантовых числа: главное (n), побочное (l) и магнитное (m_l).

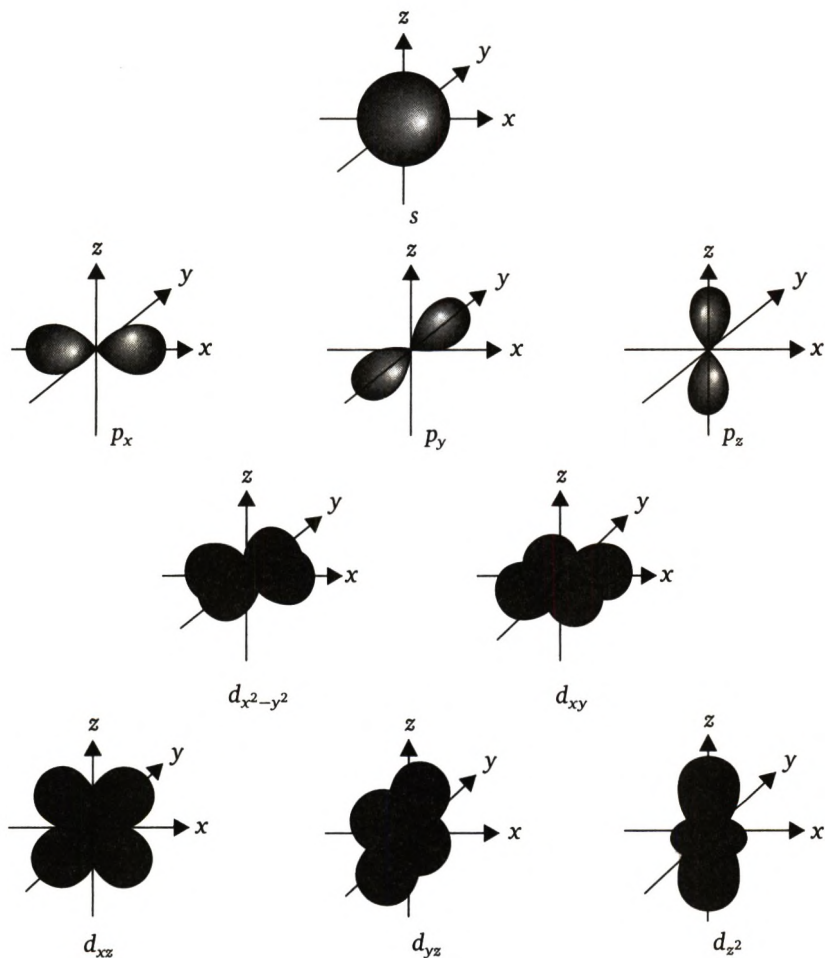
Главное квантовое число n характеризует энергию атомной орбитали и может изменяться от 1 до бесконечности. Значению $n = 1$ соответствуют атомные орбитали первого энергетического уровня, $n = 2$ — второго, $n = 4$ — четвёртого и так далее.

Побочное квантовое число l характеризует форму орбитали и изменяется в диапазоне от 0 до $n - 1$. Соответствия между l и формой орбиталей приведены в таблице 1.1.

Различные формы d - и f -орбиталей представлены на рис. 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

Побочное квантовое число, l	Обозначение формы орбитали
0	Сферически симметричная, s
1	Гантелеобразная, p
2	Различной формы, d
3	Различной формы, f

Рис. 1.1. Геометрическая форма s -, p -, d - и f -орбиталей

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию атомных орбиталей в пространстве и может изменяться от $-l$ до l . Оно напрямую влияет на количество существующих в атоме орбиталей различных форм

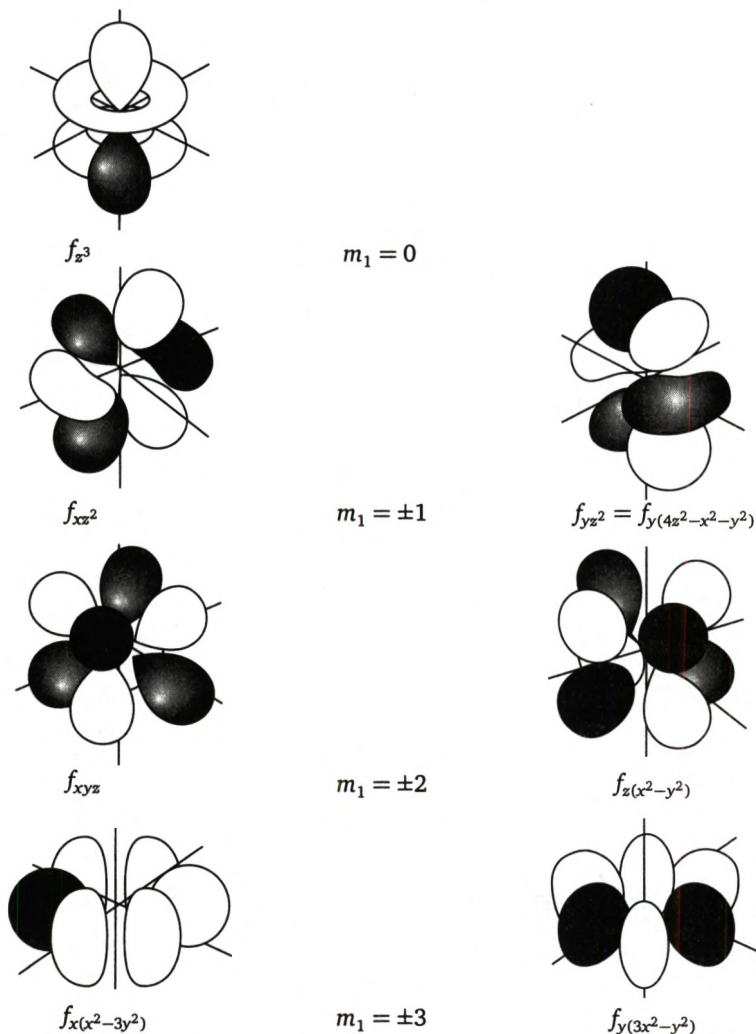


Рис. 1.2. Геометрическая форма s-, p-, d- и f-орбиталей

на одном энергетическом уровне: одна для s, три для p, пять для d, семь для f и так далее.

Основываясь на этих трёх квантовых числах, введём классификацию атомных орбиталей первых четырёх уровней (таблица 1.2).

Существует четвёртое квантовое число — спиновое число m_s , характеризующее сам электрон. Оно может принимать два значения: $-0,5$ и $+0,5$.

Для определения порядка заполнения орбиталей в атоме используют три основных квантово-механических принципа.

1. Запрет Паули: «В атоме не может быть двух электронов с одинаковым полным набором квантовых чисел».

Таблица 1.2

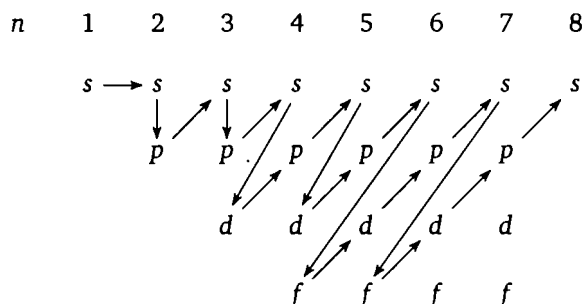
n	l	m_l	Атомные орбитали
1	0	0	$1 \times 1s$
2	0	0	$1 \times 2s$
	1	$0, \pm 1$	$3 \times 2p$
3	0	0	$1 \times 3s$
	1	$0, \pm 1$	$3 \times 3p$
	2	$0, \pm 1, \pm 2$	$5 \times 3d$
4	0	0	$1 \times 4s$
	1	$0, \pm 1$	$3 \times 4p$
	2	$0, \pm 1, \pm 2$	$5 \times 4d$
	3	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	$7 \times 4f$

2. Правило Хунда: «В атоме электроны располагаются так, чтобы их спин был максимальным».

3. Принцип наименьшей энергии: «В атоме каждый электрон стремится занять положение, соответствующее минимальному значению энергии».

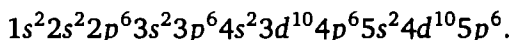
Обратим внимание на то, что именно в силу запрета Паули на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, поскольку существует лишь два возможных значения спинового квантового числа. Этот факт подтверждается при внимательном анализе Периодической системы: в ней можно встретить две группы s -элементов, шесть групп p -элементов, десять групп d -элементов и 14 групп f -элементов.

Установлено, что энергия орбитали возрастает как при увеличении главного квантового числа ($1s \rightarrow 2s \rightarrow 3s \rightarrow 4s$), так и при увеличении побочного квантового числа ($4s \rightarrow 4p \rightarrow 4d \rightarrow 4f$). Поэтому для определения порядка заполнения орбиталей в атоме обычно используется следующее правило:



Для иллюстрации данного правила рассмотрим 76-й элемент периодической системы — осмий.

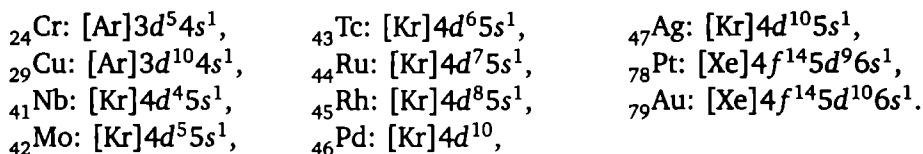
Он находится в шестом периоде Менделеева, что говорит о полном заполнении орбиталей, соответствующих первым пяти периодам. Мы можем записать начало электронной конфигурации металла:



Иногда для удобства данную последовательность сокращают как [Xe], поскольку она соответствует конфигурации этого инертного газа.

Рассмотрим последовательность заполнения оставшимися 22 электронами орбиталей, соответствующих шестому периоду. Сначала происходит заполнение двумя электронами 6s-орбитали, затем 14 электронов занимают 4f-орбиталь и оставшиеся 6 электронов занимают свои места на 5d-орбитали так, чтобы их спин был максимальным — одна электронная пара и четыре неспаренных электрона. Таким образом, полную электронную конфигурацию атома осмия можно записать в виде $[Xe]4f^{14}5d^6 6s^2$.

Однако существует ряд случаев, в которых это правило выполняется не полностью. Они обусловлены изменением энергии орбитали при её заполнении электронами в соответствии с правилом наименьшей энергии, а также наиболее устойчивыми электронными конфигурациями, соответствующими полностью (d^{10}) и наполовину (d^5) заполненным d -подуровням:



Похожие закономерности наблюдаются и в электронных конфигурациях f -элементов — лантанидов и актинидов.

Важно напомнить, что в процессе образования положительных степеней окисления атома происходит в первую очередь удаление электронов с орбиталей, обладающих более высоким значением главного квантового числа n . Например, при образовании иона Cr^{3+} сначала удаляется один электрон с внешней 4s-орбитали, затем два электрона с предвнешней 3d-орбитали.

Именно знание электронных конфигураций позволяет спрогнозировать наиболее устойчивые степени окисления элемента. Часто им соответствуют пустые, полностью (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) или наполовину (p^3, d^5, f^7) заполненные орбитали.

Глава 2

Периодическая система и её основные закономерности

Главной характеристикой атомов элементов Периодической системы является радиус. Использование данного параметра позволяет объяснить наблюдаемое изменение физических и химических свойств. При движении сверху вниз по группе радиус атома увеличивается за счёт заполнения новых электронных слоёв. В то же время при движении по периоду слева направо увеличивается заряд ядра атома, что приводит к увеличению силы притяжения электронов к ядру и, как следствие, уменьшению радиуса атома.

При изучении основных закономерностей Периодической системы важно понимать, что атом не имеет точного размера, поскольку его электронная плотность существенно размыта. Поэтому радиус атома — это условное понятие, зависящее от способа его определения. Выделяют ван-дер-ваальсовы, ковалентные, металлические и ионные радиусы. Последний из них, как правило, зависит от числа ближайших соседей в ионном кристалле.

Проиллюстрируем, как изменение радиуса атома влияет на остальные свойства.

1. Металлическими свойствами называется способность атома отдавать свои электроны при образовании химической связи. Очевидно, что она напрямую связана с радиусом, ведь чем он больше, тем слабее внешний валентный электрон связан с ядром и тем проще его отдать. Такие свойства увеличиваются при движении по группе сверху вниз и уменьшаются слева направо по периоду.
2. Неметаллическими свойствами называется способность атома принимать чужие электроны при образовании химической связи. Очевидно, что она напрямую связана с радиусом, ведь чем он меньше, тем сильнее удерживается новый приходящий электрон и тем проще его принять. Такие свойства уменьшаются при движении по группе сверху вниз и увеличиваются слева направо по периоду.

Элементы, у которых наиболее выражены неметаллические свойства, называются неметаллами. Они расположены в правом верхнем углу Периодической системы химических элементов.

Количественной характеристикой неметаллических свойств атома является электроотрицательность. Для её определения используются различные подходы, однако наибольшую популярность получила шкала Полинга (см. рисунок на с. 15).

Ориентируясь на положение элемента в таблице Менделеева, можно предсказать его наиболее характерные степени окисления в соединениях. Так, для *s*-элементов обычно наиболее характерна одна степень окисления, равная номеру группы (+1 или +2 соответственно), в которой их атомы отдают все электроны со внешнего подуровня. Из этой закономерности очень явно выбиваются два неметалла — водород и гелий. Первый может проявлять степени окисления +1, если он связан с более электроотрицательным соседом, и −1 в случае связи с менее электроотрицательным элементом, поскольку ему не хватает одного электрона для завершения внешнего слоя. Гелий же не образует истинных химических соединений, всегда находясь в виде простого вещества, где он проявляет степень окисления 0.

В случае *p*-элементов обычно наиболее устойчивыми являются три степени окисления. Такое их количество обусловлено образованием стабильных электронных конфигураций с пустыми или полностью заполненными подуровнями.

1. Высшая (ns^0np^0) — в ней у атома полностью отсутствуют электроны на валентной оболочке. Она может быть рассчитана по формуле $N - 10$, где N — номер группы, в которой элемент располагается в Периодической таблице. В качестве примера можно выделить степень окисления +6 для серы — элемента 16-й группы — и +4 для свинца, располагающегося в 14-й группе.
2. Промежуточная (ns^2np^0) — в ней у атома валентные электроны расположены только на *s*-подуровне. Она может быть рассчитана по формуле $N - 12$. В качестве примера можно выделить степень окисления +4 для серы и +3 для висмута.
3. Низшая (ns^2np^6) — в ней у атома полностью заполнена валентная оболочка. Она может быть рассчитана по формуле $N - 18$. В качестве примера можно выделить степень окисления −2 для серы и −1 для фтора.

Однако даже среди этих трёх степеней окисления можно выделить те, которые будут чаще реализовываться в химических соединениях.

Вспомним, что при движении сверху вниз по группе химических элементов радиус атома последовательно увеличивается, поэтому валентные электроны начинают слабее притягиваться к ядру, следовательно, их легче отдавать и сложнее принимать.

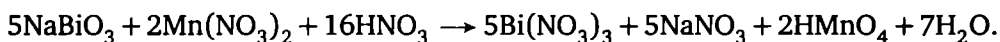
В процессе образования низшей степени окисления атом принимает электроны, поэтому при движении по группе сверху вниз её устойчивость снижается. При образовании промежуточной и высшей степеней окисле-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 2.2	He																
Li 1.0	Be 1.6																
Na 0.9	Mg 1.3																
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 2.9	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.1	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 1.8	Sb 2.0	Te 2.1	I 2.6	Xe
Cs 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.3	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 1.6	Pb 1.9	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr	Ra	Ac ** 1.1	Источники: L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3 rd Ed., 1960, Ithaca A.L. Alfred, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, V. 17, P. 215														
		*	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.2	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.3	Yb 1.1	Lu 1.3	3
		**	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.4	Np 1.4	Pu 1.3	Am 1.1	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3	

ния атом отдаёт электроны, поэтому их устойчивость должна увеличиваться. Однако на практике это реализуется лишь в случае промежуточной степени. Высшая же степень окисления становится всё менее и менее выгодной, что наглядно видно на примере сильной окислительной способности соединений четырёхвалентного свинца или пятивалентного висмута.

Для объяснения этого интересного факта вспомним порядок заполнения орбиталей в атоме: $ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^x$. Поскольку s -орбиталь заполняется самой первой, по мере расположения электронов на предвнешней d -орбитали и предпредвнешней f -орбитали, s^2 -пара начинает всё сильнее и сильнее «экранироваться» от внешнего воздействия и слабо участвует в образовании химических связей. Такой эффект называется «эффектом инертной s^2 -пары». Наиболее ярко он проявляется именно в случае $6s^2$ -пары, ведь её экранируют от внешнего воздействия целых 24 электрона, расположенные на $4f$ - и $5d$ -орбиталях.

Именно поэтому среди p -элементов шестого периода наиболее характерной является промежуточная степень окисления $N - 12$: +1 для таллия, +2 для свинца, +3 для висмута, в то время как соединения этих элементов в высших степенях окисления — +3, +4 и +5 соответственно — становятся очень сильными окислителями. Соединения трёхвалентного таллия по окислительной активности немного слабее дихромата калия в кислой среде в стандартном состоянии, а соединения Bi^{+5} способны окислить соль двухвалентного марганца до перманганат-аниона в кислой среде:



Наличие эффекта инертной s^2 -пары обуславливает не только высокую окислительную активность Tl^{+3} , Pb^{+4} и Bi^{+5} , но и ряд других особенностей. Так, например, он является причиной повышенной электроотрицательности атомов золота и платины, а также существования ртути (I) в виде катиона Hg_2^{2+} . Атомы золота и платины содержат всего один электрон на $6s$ -орбиталях, поэтому легко присоединяют электроны для её заполнения, образуя ауриды CsAu и платиниды Cs_2Pt . Катион Hg^+ также имеет конфигурацию внешнего электронного уровня $6s^1$, поэтому легко образует ковалентную связь $\text{Hg} - \text{Hg}$, заполняя эту орбиталь.

Однако в случае p -элементов также существуют ряд отклонений от общих тенденций.

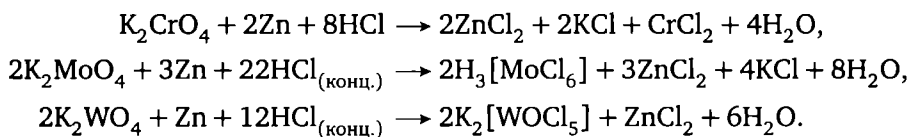
1. Для фтора как наиболее электроотрицательного элемента единственной устойчивой степенью окисления является -1 .
2. В соединениях кислорода, второго по электроотрицательности элемента, реализуются все степени окисления от -2 до $+2$.
3. Элементы 13-й группы (B , Al , Ga , In , Tl) не образуют соединений в низшей степени окисления -5 , поскольку им гораздо проще отдать 3 электрона с валентной оболочки, чем принять ещё 5.

4. Для элементов 18-й группы наиболее устойчивой является степень окисления 0, однако тяжёлые инертные газы — криптон, ксенон и радон — способны образовывать ряд соединений в положительных степенях окисления, которые являются очень сильными окислителями.

В случае же переходных *d*- и *f*-элементов нельзя однозначно предсказать наиболее устойчивые степени окисления, однако можно подчеркнуть основную закономерность, основываясь всё на том же изменении радиуса атома. Напомним, что при движении по группе сверху вниз радиус атома растёт, поэтому отдавать электроны становится проще. Это приводит к тому, что устойчивость высоких степеней окисления становится более выраженной, в то время как низкие степени окисления образуются существенно хуже и могут стабилизироваться лишь в комплексных или кластерных соединениях.

Элемент	Атомный радиус, пм	Соединения в высшей степени окисления +8	Продукт окисления кислородом	Наиболее устойчивая степень окисления
Fe	126	Не известны	Fe_2O_3	+3
Ru	134	RuO_4 — известен, но не очень устойчив, является сильным окислителем	RuO_2	+4
Os	135	OsO_4 — известен, устойчив, достаточно слабый окислитель	OsO_4	+8

Приведём другой пример: под действием атомарного водорода H, являющегося очень сильным восстановителем, хромат-ион CrO_4^{2-} способен восстанавливаться до катиона двухвалентного хрома Cr^{2+} , в то время как аналогичные реакции с участием молибдат- и вольфрамат-анионов протекают только в концентрированной соляной кислоте и приводят к соединениям трёхвалентного молибдена $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ и пентавалентного вольфрама $[\text{WOCl}_5]^{2-}$:



При рассмотрении химии переходных элементов можно отметить, что в рамках одной группы химические свойства представителей 3*d*-переходного ряда сильно отличаются от 4*d*- и 5*d*-переходных рядов, которые су-

щественно напоминают друг друга. Данную закономерность можно объяснить исходя из изменения радиуса атома. На примере 6-й группы заметно, что радиус атома хрома ($1,27 \text{ \AA}$) существенно отличается от радиусов молибдена ($1,39 \text{ \AA}$) и вольфрама ($1,40 \text{ \AA}$). Схожесть последних обусловлена «эффектом лантанидного сжатия». При переходе от $4d$ - к $5d$ -элементам радиус атома увеличивается за счёт появления новых атомных орбиталей, но уменьшается в процессе их заполнения $4f$ -электронами, поэтому радиусы атомов этих переходных рядов фактически идентичны, что приводит к существенному сходству химических свойств.

Проиллюстрируем применение всех закономерностей для описания свойств перренат-аниона ReO_4^- .

1. Элемент рений находится в 7-й группе Периодической системы, а значит, свойства перренат-иона во многом аналогичны его более лёгким аналогам. Например, перманганат-аниону, проявляющему окислительные свойства.
2. Однако устойчивость Re^{+7} оказывается выше, чем у Mn^{+7} , поэтому он существенно меньше склонен понижать степень окисления, чем марганец. Следовательно, перренат-ион проявляет более слабые окислительные свойства, чем перманганат.
3. Интересно также взглянуть на растворимость солей. Известно, что перманганаты тяжёлых щелочных металлов обладают не самой высокой растворимостью. То же самое касается и перренатов KReO_4 , RbReO_4 , CsReO_4 .

Вообще стоит отметить, что соли многих схожих по размеру и формуле ионов обладают близкой растворимостью. Это наглядно проявляется в случае анионов с общей формулой XO_4^{2-} : сульфата SO_4^{2-} , селената SeO_4^{2-} , хромата CrO_4^{2-} , манганата MnO_4^{2-} , феррата FeO_4^{2-} , молибдата MoO_4^{2-} и вольфрамата WO_4^{2-} . Все они образуют малорастворимые соли с крупными катионами тяжёлых щелочноземельных металлов — стронция и бария.

Схожую закономерность можно увидеть в случае жёлтого ортофосфата Ag_3PO_4 и бурого ортоарсената сербра Ag_3AsO_4 . А соли двухвалентного европия ($[\text{Xe}]4f^76s^0$) во многом по растворимости напоминают соли бария ($[\text{Xe}]6s^0$) — сульфат EuSO_4 , карбонат EuCO_3 и ортофосфат $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ также выпадают в осадок в результате реакций ионного обмена.

Для описания более сложных закономерностей неорганической химии требуется учитывать влияние существенно большего количества факторов. Это не позволяет использовать в рассматриваемых ситуациях классические физические модели. Соответственно, нет и единой теории, которая бы объяснила приведённые ниже закономерности. Многие из них выполняются лишь в ряде частных случаев.

Одним из примеров является диагональное сходство, состоящее в близости химических свойств соединений бериллия и алюминия, лития и маг-

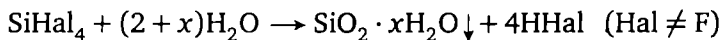
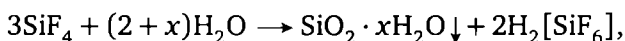
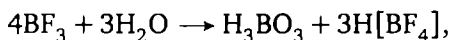
ния, бора и кремния. Так, Be и Al оба пассивируются азотной кислотой, образуют ионные карбиды, относящиеся к группе метанидов, взаимодействуют с растворами щелочей с выделением водорода и образованием гидроксокомплексов.

Традиционно возникновение диагонального сходства объясняют с помощью понятия ионного потенциала — величины, равной отношению заряда иона Z к его радиусу R :

$$\phi_{\text{ион}} = \frac{Z}{R}.$$

В целом данное приближение является очень грубым, поскольку использует выражение для значения потенциала сферы или шара с зарядом Z радиуса R на поверхности¹. Оно хорошо описывает близость ионных потенциалов бериллия $\phi_{\text{ион}} = 58,8 \text{ нм}^{-1}$ и алюминия $\phi_{\text{ион}} = 56,0 \text{ нм}^{-1}$. Хотя, строго говоря, его применение не совсем корректно: бериллий практически не образует ионных соединений. Более того, это приближение плохо описывает другие случаи: ионные потенциалы лития и магния, обладающих схожим радиусом, отличаются приблизительно в два раза.

Проиллюстрируем и другие примеры диагонального сходства. Литий и магний на воздухе сгорают с образованием смеси оксида и нитрида, образуют малорастворимые в воде фторид, карбонат и фосфат. Их нитраты при прокаливании разлагаются сразу с образованием оксида, минуя стадию нитрита. Оксиды бора B_2O_3 и кремния SiO_2 являются ковалентными, тугоплавкими и имеют полимерное строение, в то время как их галогениды легко гидролизуются водой схожим образом:



В целом даже такие отвлечённые понятия, как сила кислот и оснований, а также склонность катионов к гидролизу можно качественно связать с радиусом и зарядом соответствующего иона. Чем больше радиус иона и меньше его заряд, тем ниже поверхностная плотность заряда на нём ($\sigma = Z/(4\pi R^2)$) и, как следствие, слабее электростатические взаимодействия. В рамках ионной модели сила гидроксидов металлов определяется притяжением катиона M^{n+} к гидроксид-аниону OH^- . Чем сильнее притяжение, тем прочнее оказывается образуемая связь и тем меньше протекает диссоциация. Аналогично можно объяснить и изменение склонности катионов металлов к гидролизу, ведь на протекание данного процесса также влияет притяжение катиона металла и диполя молекулы воды.

¹ $\phi = k \cdot \frac{Z}{R}$, где $k = 9 \cdot 10^9 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{Кл}^2}$ — постоянная из закона Кулона.

При движении сверху вниз по группе радиус иона растёт, в то время как заряд остаётся практически неизменным. Это приводит к снижению заряда на поверхности катиона, а следовательно, силы и энергии электростатических взаимодействий. Поэтому мы наблюдаем увеличение силы соответствующего гидроксида и ослабление склонности катиона к гидролизу.

Вследствие этого при движении по группе сверху вниз свойства гидроксидов меняются от кислотных через амфотерные к основным, а при движении по периоду — от основных через амфотерные к кислотным. Схожая тенденция проявляется и при увеличении заряда катиона — в случае большого заряда и меньшего радиуса притяжение оказывается настолько высоким, что связь $M-O$ уже практически не разрывается. Диссоциирует более слабая связь $O-H$, что соответствует проявлению кислотных свойств.

Заряд и радиус иона также оказывают прямое влияние на сродство различных элементов друг к другу. На этом основана теория жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО), с которой читатель сможет ознакомиться далее.

Отметим, что знание основных закономерностей таблицы Менделеева очень поможет в успешном «предсказании» свойств химических элементов и существенно упростит понимание неорганической химии.

Основы строения вещества

Знание основных представлений о строении вещества прекрасно дополняет основные закономерности таблицы Менделеева и позволяет полностью разобраться в основах неорганической химии и химических свойствах элементов. Без понимания этих тем изучение неорганической химии превращается в простое заучивание свойств, что существенно усложняет процесс восприятия информации.

В общих курсах физики и химии мы узнаём, что практически все вещества вокруг нас могут находиться в твёрдом агрегатном состоянии. Если рассматриваемое вещество не является аморфным, то в нём частицы расположены строго определённым образом. Если их соединить воображаемыми линиями, то получится каркас, в узлах которого находятся частицы. Он называется кристаллической решёткой. В зависимости от их природы и характера связей между ними выделяют четыре основных типа кристаллических решёток: атомную, ионную, металлическую и молекулярную. Приведём некоторые их основные черты в таблице 3.1 (с. 22).

Заметим, что для большинства решёток, за исключением молекулярной, характерны высокая твёрдость и прочность, что связано с наличием прочных валентных взаимодействий — ковалентных и ионных. В то же самое время низкая устойчивость молекулярных решёток связана с наличием слабых межмолекулярных невалентных взаимодействий.

Атом каждого химического элемента стремится к образованию наиболее устойчивой электронной конфигурации, соответствующей ближайшему инертному газу. Основной способ завершения валентной оболочки состоит в образовании химической связи. В ходе этого атом уменьшает или увеличивает число своих электронов. В процессе образования химической связи обычно (но не всегда) участвуют два атома и два электрона, причём каждый атом может предоставить по одному электрону (обменный механизм образования связи) или один из них — пустую орбиталь, а другой — пару электронов (донорно-акцепторный механизм образования связи). В любом случае образованная электронная пара будет располагаться в пространстве между атомами, причём её положение на связи будет зависеть от разницы электроотрицательностей атомов, образующих связь.

Таблица 3.1

Тип решётки	Примеры веществ	Основные физические свойства
Атомная	Алмаз С, бор В, карборунд SiC, диоксид кремния SiO ₂	Твёрдость, тугоплавкость, прочность, нелетучесть. При нормальных условиях твёрдые вещества, плохо растворимые в различных растворителях
Ионная	Соли, гидроксиды, оксиды и прочие бинарные соединения активных металлов	Твёрдость, тугоплавкость, ионная проводимость растворов и расплавов. Иногда хорошая растворимость в полярных растворителях
Металлическая	Металлы и их сплавы	Твёрдость и ковкость (кроме Hg), металлический блеск, высокая теплопроводность и электропроводность
Молекулярная	Вещества, состоящие из небольших молекул — CO ₂ , O ₂ , N ₂ , Cl ₂ , H ₂ O, благородные газы, большинство органических веществ	При нормальных условиях представляют собой жидкости и газы. Высокая летучесть, легкоплавкость, невысокая твёрдость

1. Если атомы, образующие связь, обладают одинаковой электроотрицательностью, она называется ковалентной неполярной. В этом случае электронная плотность практически не смещена вдоль связи. Классическим примером можно считать связь между двумя одинаковыми атомами неметалла: N≡N, O=O.
2. Если атомы, образующие связь, обладают небольшой разницей электроотрицательностей $0 \leq \Delta\chi \leq 1,7-2,0$, она называется ковалентной полярной. Такая связь соответствует небольшому смещению электронной плотности к атому с более высокой электроотрицательностью. Она типична для двух разных неметаллов или пары малоактивный металл + неметалл, например Bi—Cl или As—Cl.
3. Предельным случаем, соответствующим существенному переносу электронной пары от одного атома к другому, является ионная связь. Она образуется в случае, если разница электроотрицательностей оказывается существенной: $\Delta\chi \geq 1,7-2,0$. Это возможно, если ей связаны атомы типичного металла и типичного неметалла — Na⁺Cl[−], Cs⁺F[−].

Отметим, что даже в «самом ионном» фториде цезия, где атомы обладают наибольшей разницей электроотрицательностей, полного переноса электронной пары не наблюдается. Результаты численных расчётов показывают, что реальный заряд на атоме цезия близок к +0,9 – 0,95.

Разница электроотрицательностей в 1,7 – 2,0 является достаточно условной границей между ковалентной полярной и ионной связями. Обычно при

такой разности электроотрицательностей атомов связь обладает признаками и одного, и другого типа. Например, оксид алюминия $\Delta\chi(\text{Al} - \text{O}) = 1,8$ в твёрдом виде является веществом атомного строения, обладающим крайне высокой прочностью, тугоплавкостью и твёрдостью, однако способен растворяться в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с образованием ионов Al^{3+} и AlO_3^{3-} .

Среди основных характеристик ковалентной связи можно выделить следующие.

1. **Направленность связи** — ковалентная связь образуется между двумя определёнными атомами.
2. **Насыщаемость связи** — каждый атом может образовывать определённое число ковалентных связей. Оно называется валентностью.
3. **Полярность связи** — электронная плотность может быть смещена вдоль связи от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному.
4. **Поляризуемость связи** — во внешнем электрическом поле электронная плотность может смещаться вдоль химической связи.
5. **Кратность связи** — в образовании ковалентной связи принимает участие строго определённое число электронных пар.
6. **Энергия связи** — для разрушения одного моля ковалентных связей нужно совершить определённую работу $A = E_{\text{св}}$. Ровно такая же энергия выделится при образовании одного моля связей.
7. **Длина связи** — атомы, образующие ковалентную связь, находятся на некотором равновесном расстоянии r_0 . При $r = r_0$ потенциальная энергия системы U достигает своего минимума. Её первая производная по координате $F = -dU/dx$ — равнодействующая сил отталкивания и притяжения — равна 0, то есть эти силы равны по модулю и противоположны по направлению.

В целом можно отметить, что при уменьшении длины химической связи возрастает её энергия и уменьшается поляризуемость, что оказывает существенное влияние на различные физические и химические свойства веществ. Однако из данной закономерности найдётся исключение (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2

Молекула	Длина связи, пм	Энергия связи, кДж/моль
F_2	142	158
Cl_2	199	239
Br_2	228	190
I_2	267	149

Такое немонотонное изменение энергии связи обусловлено небольшим радиусом атома фтора и сильным межэлектронным отталкиванием, которое уменьшает прочность связи.

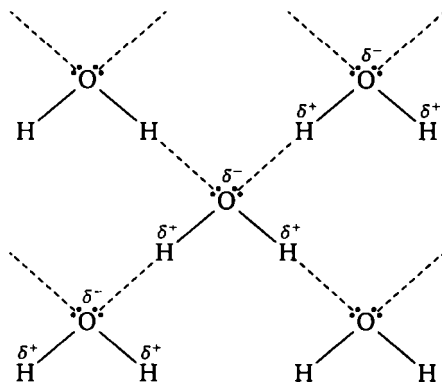
Между атомами типичных металлов и типичных неметаллов обычно образуется ионная связь, в которой валентные электроны металла практически полностью передаются атому неметалла. Основными характеристиками данной связи являются **ненаправленность** и **ненасыщаемость**. Ионная связь не образуется между конкретными ионами, поскольку каждый положительно заряженный ион притягивается ко всем отрицательно заряженным ионам вокруг и наоборот. Вследствие этого рассчитать количество ионных связей, образованных атомом, просто невозможно, а следовательно, и термин «валентность» не применим.

Металлическая связь, присутствующая в металлах и сплавах, практически не оказывает влияния на химические свойства соединений, поэтому подробно останавливаться на ней мы не будем.

Помимо классических взаимодействий, активно рассматриваемых в различной литературе, не менее важное влияние на свойства веществ оказывают и невалентные взаимодействия.

К основным типам невалентных взаимодействий относят водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса, которые оказываются существенно слабее, чем ионные и ковалентные. Это и обуславливает принципиальное отличие физических свойств веществ молекулярного строения.

Образование водородной связи вызвано смещением электронной плотности от атома водорода, связанного ковалентно с атомом, обладающим очень высокой электроотрицательностью, — фтором, кислородом или азотом. В результате на атоме водорода возникает частичный положительный заряд δ^+ , который притягивается к другому атому, обладающему высокой электроотрицательностью и частичным отрицательным зарядом δ^- . Водородные связи оказывают существенное влияние на резкое повышение температур плавления и кипения аммиака NH_3 , воды H_2O и фтороводорода HF .



Не менее существенное влияние оказывают и более слабые по сравнению с водородными связями силы Ван-дер-Ваальса. В состав этих межмолекулярных взаимодействий входят три основные составляющие.

1. **Ориентационные взаимодействия, или силы Кeesома**, связывают между собой две полярные молекулы. Они возникают в результате взаимодействия постоянных диполей¹:0.5

$$U_{\text{ориент}} = -\frac{2}{3} \frac{d_1^2 d_2^2}{k_B T r^6},$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, r — расстояние между молекулами, d_1 и d_2 — дипольные моменты молекул 1 и 2 соответственно.

2. **Индукционные взаимодействия, или силы Дебая**, связывают между собой полярную и неполярную молекулы. Они возникают при поляризации второй молекулы под действием постоянного диполя первой. Возникший мгновенный диполь начинает взаимодействовать с постоянным:

$$U_{\text{инд}} = -2 \frac{d_1^2 \alpha_2}{r^6},$$

где r — расстояние между молекулами, d_1 — дипольный момент молекулы 1, а α_2 — поляризуемость молекулы 2.

3. **Дисперсионные взаимодействия, или силы Лондона**, связывают между собой две неполярные молекулы. Возникший из-за флуктуаций мгновенный дипольный момент одной молекулы создаёт поле, которое, в свою очередь, поляризует соседнюю неполярную молекулу. В результате два полученных мгновенных диполя начинают взаимодействовать друг с другом:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{I_0 \alpha_1 \alpha_2}{r^6},$$

где I_0 — потенциал ионизации вещества, α_1 и α_2 — поляризуемость первой и второй молекул соответственно, r — расстояние между молекулами.

Среди всех межмолекулярных взаимодействий особое положение занимают дисперсионные силы Лондона. В отличие от всех остальных, они присутствуют в абсолютно любом веществе, а также являются аддитивными и дальнедействующими. Именно благодаря их наличию гекконы² способны перемещаться по вертикальным и горизонтальным поверхностям, например по стенам или потолку.

¹ Диполь — система из двух зарядов разного знака ($+q$ и $-q$), находящихся на некотором расстоянии l . Дипольный момент $d = q \cdot l$.

² Одни из представителей ящериц.

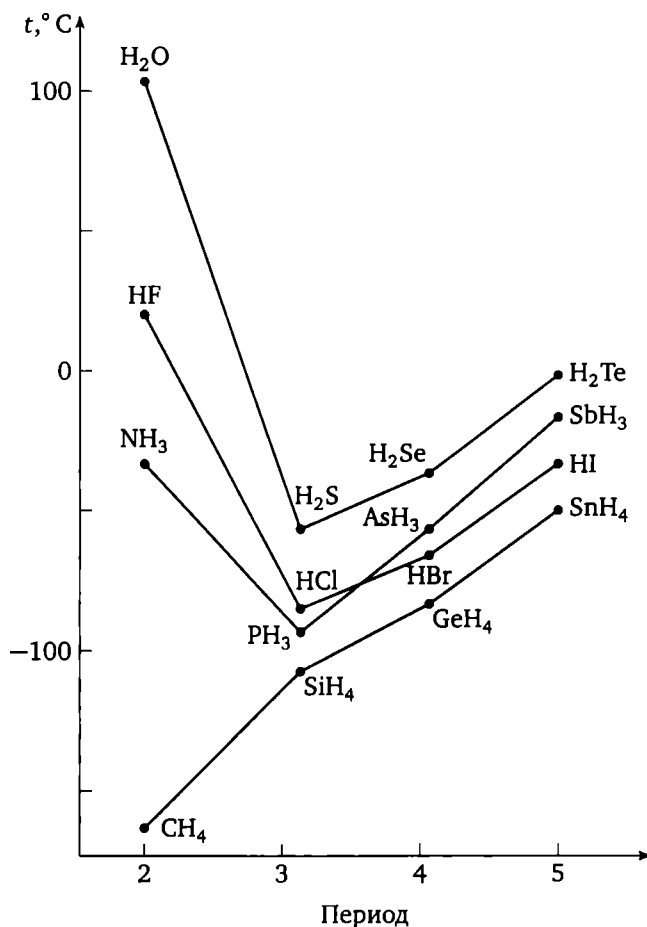


Рис. 3.1. Температуры кипения водородных соединений

Именно дисперсионные взаимодействия обуславливают рост температур кипения и плавления в ряду водородных соединений при движении сверху вниз по группам элементов (рис. 3.1).

Наблюдаемый рост связан с повышением поляризуемости молекул при увеличении их размера, а следовательно, и усилении дисперсионных взаимодействий. Абсолютно такая же закономерность наблюдается и в органической химии в гомологических рядах углеводородов — при повышении числа атомов углерода возрастает поляризуемость молекул, а следом за ней — температуры плавления и кипения. Напомним, что аномальные температуры кипения и плавления аммиака, воды и фтороводорода на приведённой выше диаграмме обусловлены наличием сильных водородных связей.

Обычно именно дисперсионные силы превосходят по величине ориентационные и индукционные. Только при взаимодействии молекул с боль-

шими дипольными моментами, например воды H_2O , ориентационные силы оказываются немного сильнее. Для слабополярных молекул, таких как CO , HI , HBr и другие, дисперсионные силы в десятки или даже сотни раз превосходят все остальные.

Заметим, что энергия всех ван-дер-ваальсовых взаимодействий обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами:

$$U_{\text{в-д-в}} = U_{\text{ориент}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}} = -\frac{a_1}{r^6},$$

где a_1 — это некоторая постоянная величина.

В случае существенного сближения молекул их заполненные электронные оболочки начинают накладываться друг на друга, что приводит к возникновению сил отталкивания. Данные взаимодействия в большой степени зависят от природы молекул, поэтому единой модели для их описания на данный момент не существует. Однако если предположить, что потенциальная энергия сил отталкивания $U_{\text{отт}}$ возрастает с уменьшением расстояния по закону

$$U_{\text{отт}} = \frac{a_2}{r^{12}},$$

где a_2 — это некоторая постоянная величина, то полученная модель начнёт неплохо описывать реальные экспериментальные данные.

Полученный потенциал взаимодействия двух молекул

$$U(r) = -\frac{a_1}{r^6} + \frac{a_2}{r^{12}}$$

называется потенциалом Леннард — Джонса или потенциалом 6–12 (рис. 3.2). Эта модель достаточно правдоподобно описывает взаимодействия сферических неполярных молекул и поэтому широко используется в численных расчётах и при компьютерном моделировании.

Рассмотрение межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий позволяет разобраться в основных закономерностях изменения физических и химических свойств. Эти знания во многом облегчают процесс подготовки и последующего выступления на химических олимпиадах. Большая часть химических реакций вокруг нас протекает в водных растворах, поэтому следующей темой нашего обсуждения станут основные определения и процессы, происходящие в этой области.

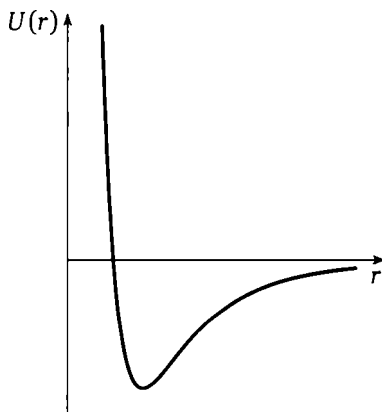


Рис. 3.2

Глава 4

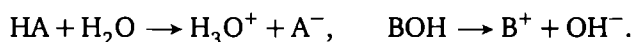
Основные представления о химии водных растворов

Несмотря на всю свою фундаментальность, понятия «кислоты» и «основания» отнюдь не являются универсальными. В настоящее время существует несколько основных кислотно-основных теорий.

На страницах учебников по аналитической химии читатель с большей вероятностью столкнётся с протолитической теорией Брёнстеда — Лоури. В ней кислотами называются доноры протонов H^+ , а основаниями — акцепторы протонов. В любом кислотно-основном взаимодействии обязательно участвуют две сопряжённые пары: кислота **1** отдаёт протон основанию **2**, при этом образуются основание **1** и кислота **2**:



Сильные кислоты и сильные основания в водных растворах полностью распадаются на ионы. Процесс диссоциации можно считать практически необратимым:



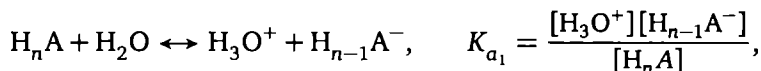
В то же время диссоциация слабой кислоты и слабого основания происходит обратимо:

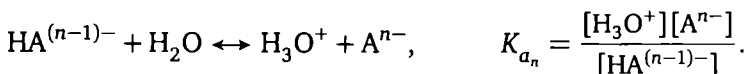
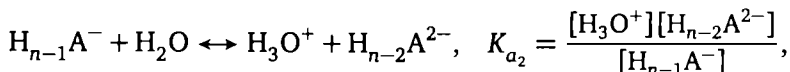


Для процессов диссоциации кислоты и основания можно записать константы равновесия — константу кислотности K_a и константу основности K_b :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}.$$

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований существуют несколько ступеней диссоциации, а следовательно, несколько констант кислотности или основности:





Чем больше значения K_a и K_b , тем более сильные кислотные или основные свойства соответствующее вещество проявляет в водном растворе.

Однако на практике зачастую удобно использовать не сами константы, а их отрицательные десятичные логарифмы pK_a и pK_b :

$$pK_a = -\lg K_a, \quad pK_b = -\lg K_b.$$

Отрицательный десятичный логарифм с точки зрения математики является монотонно убывающей функцией, поэтому большему значению K_a будет соответствовать меньшее значение pK_a . Иными словами, чем кислота сильнее, тем выше её K_a и ниже pK_a .

Представления о силе кислот и оснований будут полезны при рассмотрении процессов, протекающих в водных растворах неорганических солей. При растворении соли в воде обычно происходит распад вещества на ионы и их гидратация — окружение молекулами растворителя. Также при растворении возможны и кислотно-основные взаимодействия.

Как уже ранее упоминалось, сильные кислоты и сильные основания в водных растворах диссоциируют практически полностью, поэтому их наиболее устойчивая форма — диссоциированная. Напротив, слабые кислоты и основания диссоциируют обратимо, равновесие процесса зачастую существенно смещено в сторону исходных веществ. Они стремятся остаться в более устойчивой форме — в виде недиссоциированных нейтрально заряженных молекул.

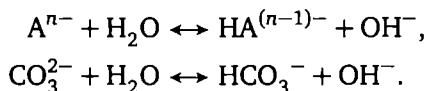
Исходя из силы кислоты и основания, образующих растворимую в воде соль, возможно разделить все вещества данного класса на 4 основные группы.

1. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой.
2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.
3. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой.
4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

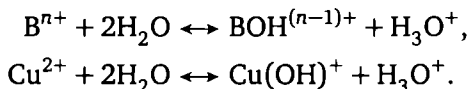
В случае 1 происходит полная диссоциация исходной соли на ионы, каждый из которых стремится остаться именно в диссоциированной форме. Никаких химических взаимодействий между ионами и растворителем не наблюдается, гидролиз не протекает, и среда раствора остаётся **нейтральной**.

В случае 2 соль полностью распадается на ионы. Катион, которому соответствует сильное основание, стремится остаться в диссоциированной

форме. Напротив, анион, соответствующий слабой кислоте, будет более активно переходить в молекулярную форму. Для этого ему необходимо оторвать протон от молекулы воды. В результате в растворе начинает протекать процесс **гидролиза по аниону**. За счёт образования гидроксид-ионов OH^- раствор преобращается в **щелочную** реакцию среды:



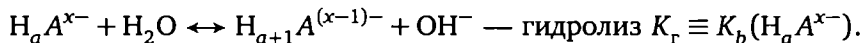
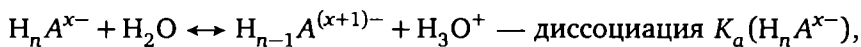
В случае 3 соль также полностью распадается на ионы. Анион, которому соответствует сильная кислота, стремится остаться в диссоциированной форме. Напротив, катион, соответствующий слабому основанию, будет более активно переходить в молекулярную форму. Для этого ему необходимо оторвать гидроксильную группу от молекулы воды. В результате в растворе начинает протекать процесс **гидролиза по катиону**. За счёт образования катионов гидроксония H_3O^+ раствор приобретает **кислую** реакцию среды:



В случае 4 после полной диссоциации соли на ионы будет происходить процесс **гидролиза по катиону и аниону**. Обе частицы, соответствующие слабым кислоте и основанию, будут стремиться к соответствующим молекулярным формам. В результате в растворе будут генерироваться и катионы гидроксония H_3O^+ , и гидроксид-анионы OH^- . Среда конечного раствора будет определяться соотношением концентраций образовавшихся частиц.

- Если $K_a < K_b$, то анион соли будет в большей степени переходить в молекулярную форму, чем катион. В растворе будет активнее протекать гидролиз по аниону, среда окажется щелочной.
- Если $K_a > K_b$, то катион соли будет сильнее стремиться к своей молекулярной форме, чем анион. В растворе будет активнее протекать гидролиз по катиону, среда окажется кислой.

Среда раствора кислых солей также определяется соотношением двух протекающих процессов — диссоциации и гидролиза:

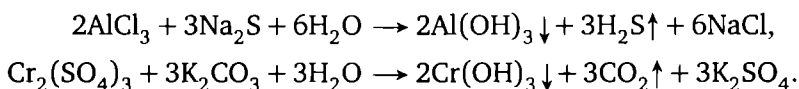


- Если $K_a < K_r$, то процесс гидролиза будет протекать сильнее. В растворе возникнет больше гидроксид-ионов, среда окажется щелочной. Примеры: NaHCO_3 , NaHS , Na_2HPO_4 .
- Если $K_a > K_r$, то процесс диссоциации будет протекать сильнее. В растворе возникнет больше катионов, среда окажется кислой. Примеры: NaHSO_3 , NaH_2PO_4 .

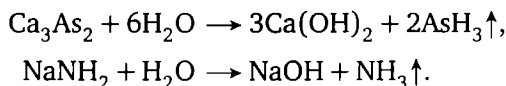
Для большинства солей, образованных слабыми кислотами и основаниями, процесс гидролиза в водном растворе протекает незначительно и носит лишь обратимый характер. В растворах, пусть и в гидролизованной форме, существуют ацетаты алюминия и свинца, гидрофосфат и гидросульфид аммония и многие другие.

В некоторых случаях возможно и полное (необратимое) разложение вещества под действием воды. Обычно это наблюдается в трёх случаях.

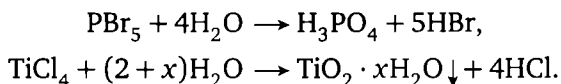
- (1) Соль образована очень слабым основанием и очень слабой кислотой. Классические примеры — сульфиды и карбонаты алюминия, галлия, хрома (III) ¹. Процесс полного необратимого гидролиза протекает непосредственно при смешении растворов:



- (2) Солеобразное вещество, состоящее из катиона металла и аниона, молекулярная форма которого в водных растворах не является кислотой. Классические примеры — нитриды, фосфиды, силициды, карбиды, гидриды, арсениды, амиды активных металлов:



- (3) Ковалентные галогениды малоактивных металлов или неметаллов молекулярного строения зачастую полностью гидролизуются водой:



Более обобщённое развитие теории Брёнстеда — Лоури — кислотно-основная теория Льюиса. Кислотой Льюиса называется вещество, которое выступает акцептором электронной пары и донором свободной орбитали. Классическими примерами являются соединения, образованные элементами 13-й и 15-й групп, — BF_3 , AlBr_3 , SbCl_5 , AsF_5 .

Основания Льюиса, напротив, способны выступать донором электронной пары. К ним относятся все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены и другие.

Заряд и радиус иона также оказывают прямое влияние на сродство различных элементов друг к другу. На этом основана теория жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО).

¹ Сульфид хрома (III) Cr_2S_3 , полученный твёрдофазно, в воде не растворяется и не гидролизуются. Однако в результате реакции ионного обмена это вещество получить невозможно из-за гидролиза.

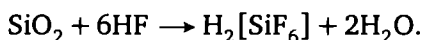
Жёсткими кислотами называют ионы или молекулы, в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом и низкой поляризуемостью¹. В то же время мягкие кислоты содержат акцепторные атомы большого размера с малым положительным зарядом и характеризуются высокой поляризуемостью.

Жёсткими основаниями называют донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Донорными атомами в них могут быть кислород, азот, фтор или хлор. В мягких основаниях атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость. Обычно в качестве донорных атомов выступают углерод, сера или иод.

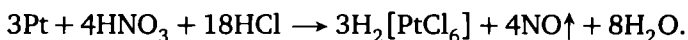
Принцип Пирсона заключается в том, что жёсткие кислоты тяготеют к жёстким основаниям, а мягкие — к мягким. Мягкие кислоты и основания образуют преимущественно ковалентные связи, в то время как жёсткие кислоты и основания — ионные.

Кремний и титан в степени окисления +4, которые обладают высоким зарядом и небольшим радиусом, в основном образуют прочные химические соединения с атомами с высокой электроотрицательностью и высоким отрицательным зарядом на поверхности — фтором в степени окисления –1 и кислородом в степени окисления –2. В противовес этому ртуть, таллий, висмут и серебро, обладающие невысоким поверхностным зарядом, тяготеют к менее типичным неметаллам, в основном к иоду и сере. Проявление принципа Пирсона можно заметить на примере ряда реакций, известных практически каждому.

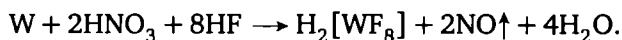
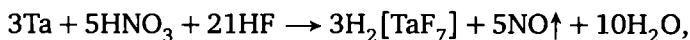
1. Использование плавиковой кислоты для растворения диоксида кремния:



2. Растворение золота, платины и некоторых других переходных металлов конца *d*-ряда в царской водке — смеси концентрированных соляной и азотной кислот:



3. Растворение тантала, вольфрама и некоторых других переходных металлов начала *d*-ряда в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот:



¹ Поляризуемость — смещение электронной плотности под действием внешнего электрического поля.

Для успешного выполнения задач по неорганической химии важно не только знание процессов, протекающих в водных растворах, но и представления о строении кристаллических и молекулярных веществ.

Чтобы описать кристаллические вещества с ионными, атомными и металлическими решётками, используется кристаллохимический подход. В случае веществ молекулярного строения гораздо важнее рассмотреть валентные взаимодействия внутри молекул и их геометрическое строение — для этого в неорганической химии используется метод отталкивания электронных пар валентной оболочки, также известный как метод Гиллеспи.

Основы кристаллохимии

В кристаллических веществах атомы, молекулы или ионы образуют бесконечную повторяющуюся структуру, называемую кристаллической решёткой. В ней можно выделить элементарную ячейку — наименьший параллелепипед, при перемещении которого вдоль всех трёх координатных осей получается кристаллическая решётка. Пример элементарной ячейки представлен на рис. 5.1.

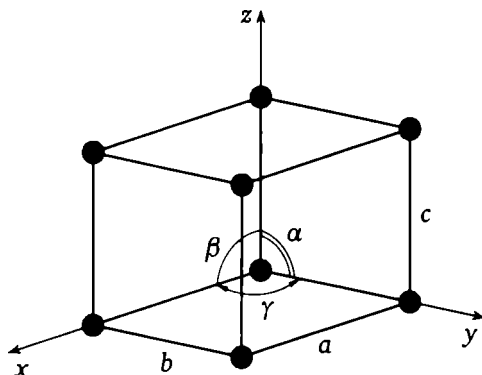


Рис. 5.1

Обычно элементарную ячейку характеризуют с помощью шести основных параметров:

- 1) a, b, c — длины сторон элементарной ячейки;
- 2) α, β, γ — углы между сторонами элементарной ячейки.

В зависимости от величин $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ выделяют семь основных типов кристаллических ячеек, которые приведены на рис. 5.2.

В олимпиадных заданиях наиболее часто встречаются два основных типа из перечисленных выше.

1. Кубическая: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
2. Гексагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$.

Кубические элементарные ячейки обычно разделяют на несколько видов в зависимости от типа центровки (рис. 5.3).

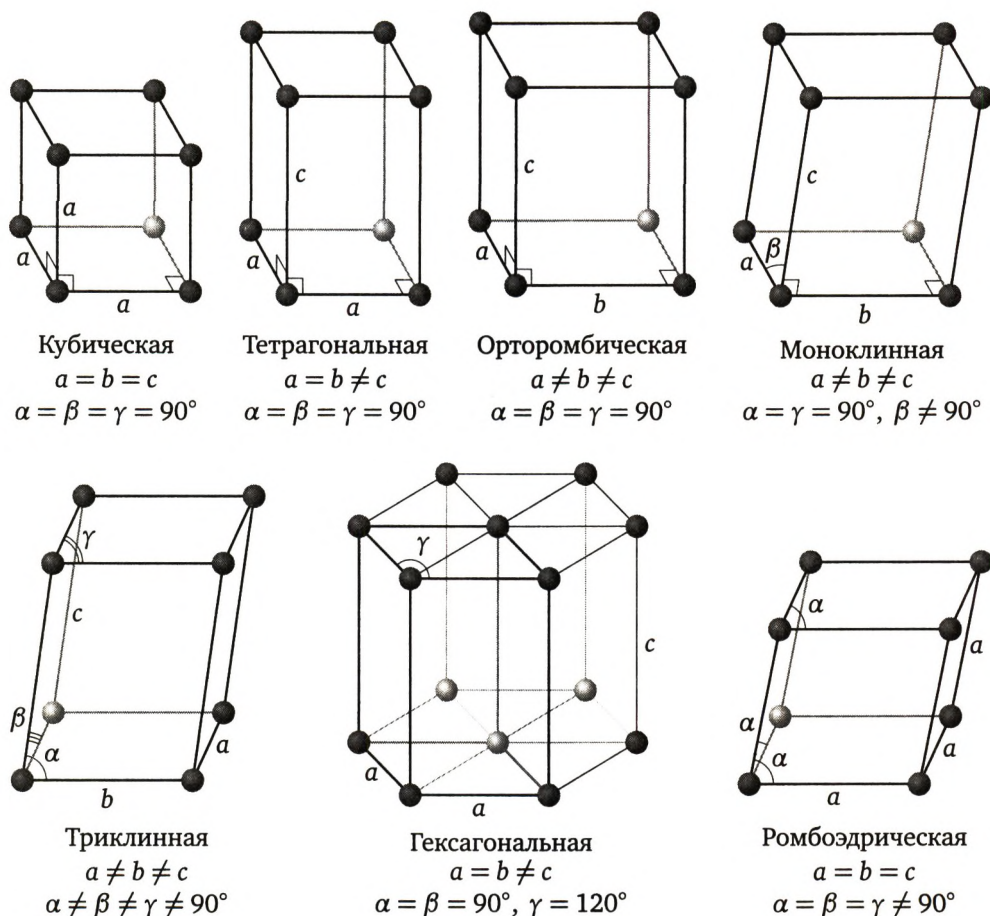


Рис. 5.2

1. Прimitives кубическая ячейка (ПК) — атомы только в вершинах элементарной ячейки.
2. Объёмноцентрированная кубическая ячейка (ОЦК) — атомы в вершинах элементарной ячейки и в её центре.
3. Гранецентрированная кубическая ячейка (ГЦК) — атомы в вершинах элементарной ячейки и в центре каждой её грани.

В кубических элементарных ячейках возможны четыре типа расположения атомов в пространстве: внутри, на ребре, на грани и в вершине. Атомы, находящиеся внутри ячейки, принадлежат ей полностью, в то время как атомы на ребре принадлежат ей на $1/4$, на грани — на $1/2$ и в вершине — на $1/8$. Наглядно это можно представить следующим образом: сложите мысленно кубы друг с другом и посмотрите, сколько из них соприкасаются в данной точке.

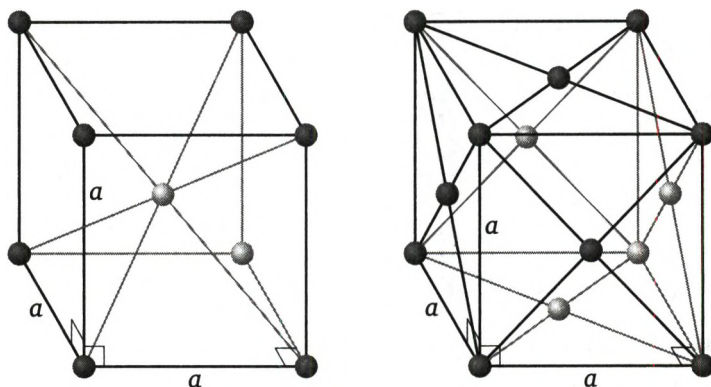


Рис. 5.3. Объёмноцентрированная (ОЦК) и гранецентрированная (ГЦК) кубические ячейки

В примитивной кубической ячейке (ПК) содержится всего $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ атом, в объёмноцентрированной (ОЦК) — $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$ атома, а в гранецентрированной — $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$ атома.

Из всех гексагональных ячеек участники химических олимпиад чаще всего сталкиваются с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ), представленной на рис. 5.4. Традиционно при изображении данной элементарной ячейки её трижды поворачивают вокруг оси, проходящей через вершину с углом 120° параллельно оси аппликат (ось Oz). Поэтому вместо ожидаемых двух атомов в построенной таким образом элементарной ячейке их оказывается

$$3 \cdot 1 + 2 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{6} = 6.$$

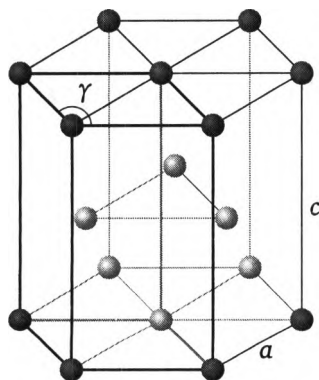


Рис. 5.4

Кратко основные типы кубических и гексагональных ячеек, которые фигурируют в заданиях химических олимпиад, представлены в таблице 5.1.

Однако далеко не все вещества кристаллизуются в ячейках одного из этих четырёх типов. Например, для кремния известна модификация Si-V, устойчивая при высоком давлении, которая кристаллизуется в плотной гексагональной упаковке. Слои из атомов кремния накладываются друг на друга, то есть «атом на атом», а не «атом в лунку предыдущего слоя», как в ГПУ.

Перейдём к рассмотрению кристаллического строения веществ, содержащих в себе атомы как минимум двух разных типов. Атомы большего радиуса обычно занимают элементарную ячейку не полностью: между ними располагаются пустоты различной геометрии, в которых находятся атомы меньшего радиуса. Наиболее часто пустоты бывают тетраэдриче-

Таблица 5.1

Тип ячейки	ПК	ОЦК	ГЦК	ГПУ
Число атомов в ячейке	1	2	4	6
Число ближайших соседей	6	8	12	12
Полиэдр, образуемый ближайшими соседями	Октаэдр	Куб	Кубоктаэдр	Гексагональный кубоктаэдр
Доля объёма ячейки, занятая атомами	0,52	0,68	0,74	0,74
Пример вещества	α -Po	α -W	Cu	Mg

скими (пустоту образуют 4 шара), октаэдрическими (пустоту образуют 6 шаров) и кубическими (пустоту образуют 8 шаров), однако известны также квадратные, тригонально-призматические и другие.

Например, в гранецентрированной кубической ячейке располагаются 8 тетраэдрических и 4 октаэдрические пустоты, а в ГПУ — 12 тетраэдрических и 6 октаэдрических. Вообще в любой плотнейшей упаковке (ГЦК или ГПУ) на один атом приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты.

Приведённые выше расчёты числа атомов с учётом поправочных коэффициентов верны только для частиц одного типа. В случае бинарных или тернарных соединений приходится проводить аналогичные расчёты для всех типов атомов, а затем определять простейшую формулу вещества.

Введём некоторые понятия, которые помогут лучше описать элементарные ячейки веществ, образованных атомами химических элементов нескольких типов.

1. Координационное число — число ближайших к атому одного типа соседей другого типа.
2. Координационный полиэдр — геометрическая фигура, которую образуют ближайшие соседи другого типа.
3. Число формульных единиц z — количество простейших формул вещества, помещающихся в одну элементарную ячейку.

Если простейшая формула вещества — АВ, а из расчёта было получено, что в ячейке находятся 4 атома А и 4 атома В, то есть A_4B_4 , то $z = 4$.

Рассмотрим ячейку структурного типа хлорида натрия (рис. 5.5). В ней большие по радиусу ионы хлора составляют ГЦК, в октаэдрических пустотах которой располагаются меньшие катионы натрия.

Несложно убедиться, что каждый ион натрия окружён шестью хлорид-ионами, так же как и каждый хлорид-ион окружён шестью катионами

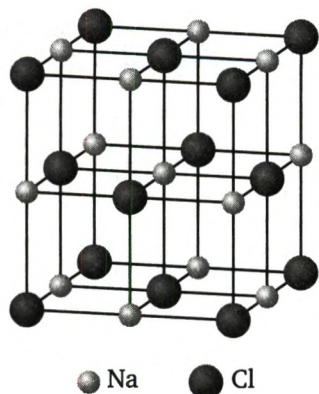


Рис. 5.5. Тип хлорида натрия

натрия, поэтому $KЧ(Na) = KЧ(Cl) = 6$. Координационные полиэдры каждого из ионов представляют собой октаэдры.

Рассчитаем количество формульных единиц в структурной ячейке данного типа:

$$n(Na) = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4,$$

$$n(Cl) = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{2} = 4.$$

Таким образом, в элементарной ячейке находятся 4 атома натрия и 4 атома хлора, то есть в 4 раза больше, чем в NaCl, поэтому $z = 4$.

Основные типы кристаллических решёток приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Структурный тип	Тип элементарной ячейки	Примеры соединений
Галит	Кубическая	NaCl, VO, LiF, LiCl, NaF
Арсенид никеля	Гексагональная	NiAs, FeS
Сфалерит	Кубическая	ZnS, CuF, CdSe, BeS, GaP
Вюрцит	Гексагональная	ZnS, CdS
Хлорид цезия	Кубическая	CsCl, CsBr, CsI, NH ₄ Cl, TlCl
Антифлюорит	Кубическая	Li ₂ O, K ₂ S
Флюорит	Кубическая	CaF ₂ , BaF ₂ , ZrO ₂
Триоксид рения	Кубическая	ReO ₃ , WO ₃
Перовскит	Кубическая	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , CsCoCl ₃

Изображения элементарных ячеек веществ, кристаллизующихся в этих структурных типах, представлены на рис. 5.6. Стоит отметить, что в зависимости от условий одно и то же химическое вещество может обладать различным кристаллическим строением, то есть образовывать различные полиморфные модификации. В качестве примера можно рассмотреть хлорид цезия, который из-за достаточно большого радиуса катиона при обычном давлении кристаллизуется в структурном типе CsCl. При повышенном давлении данное вещество превращается в модификацию, относящуюся к структурному типу галита NaCl. Его гексагональным аналогом является структурный тип арсенида никеля NiAs, в котором кристаллизуется всем известный сульфид железа FeS.

Зачастую при описании структуры сложных бинарных или тернарных соединений можно использовать аналогии с более простыми структурными

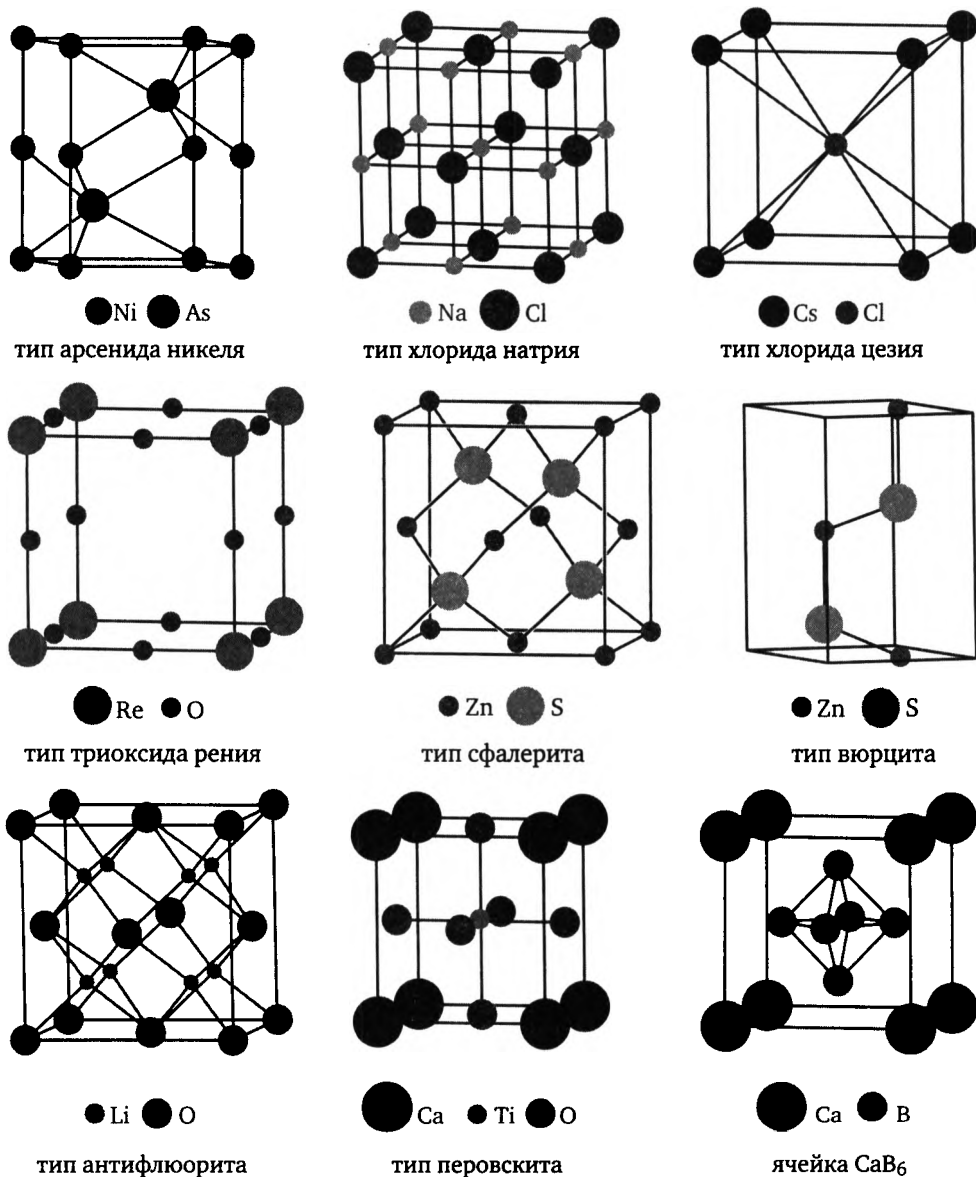


Рис. 5.6

ми типами. Например, гексаборид кальция CaB_6 кристаллизуется в структурном типе CsCl: большие по размеру фрагменты B_6 образуют примитивную кубическую ячейку, в кубических пустотах внутри которой находятся атомы Ca. Похожая модель будет уместной и при описании структуры гексахлороплатината (IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, кристаллизующегося в элементарной ячейке, внешне напоминающей тип антифлюорита Li_2O . В ней ионы

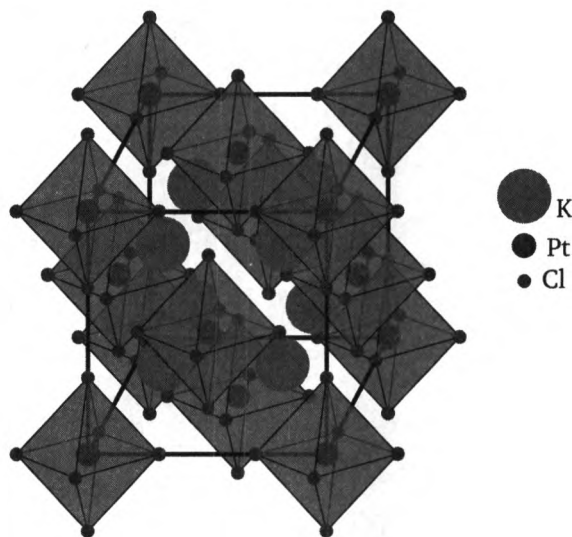


Рис. 5.7

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ образуют ГЦК-ячейку, все тетраэдрические пустоты в которой заняты катионами калия (рис. 5.7).

Во многих задачах по кристаллохимии необходимо рассчитывать плотность вещества исходя из его молярной массы или наоборот. Для подобных вычислений обычно используют следующую формулу:

$$\rho = \frac{z \cdot M}{N_a \cdot V_{\text{яч}}},$$

N_a — число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); ρ — плотность вещества; z — число формульных единиц; M — молярная масса; $V_{\text{яч}}$ — объём элементарной ячейки.

Отдельное внимание следует обратить на единицы измерения, в которых необходимо подставлять величины в данную формулу (см. таблицу 5.3).

Таблица 5.3

Согласование единиц измерения в формуле		
ρ	M	$V_{\text{яч}}$
кг/м 3	кг/моль	м 3
г/см 3	г/моль	см 3

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки

Для определения геометрии молекул, образованных непреходными элементами, используется модель Гиллеспи, также известная как теория взаимного отталкивания электронных пар валентной оболочки. В её основе лежат предположения о том, что связь осуществляется за счёт пары электронов, а геометрическое строение определяется общим числом электронных пар, окружающих центральный атом.




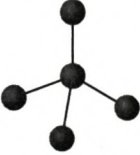



Теория Гиллеспи подчиняется четырём основным аксиомам.

1. Электронные пары центрального атома (неподелённые) и электронные пары образованных им связей (поделённые) располагаются в пространстве на максимальном удалении друг от друга.
2. Поделённые электронные пары двойной связи занимают больший объём, чем одинарной.
3. Объём поделённой электронной пары уменьшается при увеличении электроотрицательности связанного атома.
4. Объём неподелённой электронной пары всегда больше, чем поделённой.







Для определения геометрии искомой молекулы с помощью метода Гиллеспи достаточно узнать её тип. Для этого необходимо рассчитать количество ближайших соседей атомов В и количество неподелённых электронных пар E , а затем, воспользовавшись таблицей на с. 42–43, однозначно установить геометрию молекулы.

Согласно аксиоме 4 неподелённая электронная пара всегда занимает больший объём, чем поделённая. Ярко это выражено в случае, когда количество соседей (атомов и неподелённых электронных пар) равно 5. Причиной этого является тот факт, что правильный полиэдр — тригональная бипирамида — обладает двумя типами вершин: тремя экваториальными, лежащими в основании бипирамиды, и двумя аксиальными. У каждой экваториальной вершины существуют два соседа, находящихся к ней под углом 120° (две другие экваториальные вершины), и два соседа, находящихся под углом 90° (две аксиальные вершины). У каждой же аксиальной вершины есть ровно 3 соседа, с каждым из которых она образует

Типы молекул согласно теории Гиллеспи

Форма молекулы	Расположение электронных пар	Тип молекулы	Геометрия молекулы	Пример
AX_2	Линейное	AB_2	Линейная 	BeH_2
AX_3	Треугольное	AB_3	Треугольная 	BF_3
		AB_2E	Угловая 	GeI_2
AX_4	Тетраэдрическое	AB_4	Тетраэдр 	SiH_4
		AB_3E	Тригональная пирамида 	NH_3
		AB_2E_2	Угловая 	H_2O
AX_5	Тригонально-бипирамидальное	AB_5	Тригональная бипирамида 	PCl_5

Типы молекул согласно теории Гиллеспи (продолжение)

Форма молекулы	Расположение электронных пар	Тип молекулы	Геометрия молекулы	Пример
AX_5	Тригонально-бипирамидальное	AB_4E	Бисфеноид 	SF_4
		AB_3E_2	T-образная 	IF_3
		AB_2E_3	Линейная 	KrF_2, IF_2^-
AX_6	Октаэдрическое	AB_6	Октаэдр 	SeF_6, AlF_6^{3-}
		AB_5E	Тетрагональная пирамида 	IF_5, XeF_5^+
		AB_4E_2	Плоскостная 	IF_4^-, XeF_4

угол 90° . Несложно заметить, что расстояние до ближайших соседей выше для экваториальных вершин. Именно по этой причине бóльшие по объёму неподелённые электронные пары будут всегда занимать эти положения, что наглядно видно в случае конфигураций AB_4E , AB_3E_2 и AB_2E_3 . В случае же любого другого правильного полиэдра (линии, треугольника, тетраэдра или октаэдра) все вершины оказываются эквивалентными. Воспользовавшись теорией Гиллеспи, определим геометрию трёх частиц — молекулы ClF_3 и анионов SeO_4^{2-} и ICl_4^- .

Пример 1: ClF_3 .

1. Атом хлора имеет электронную конфигурацию внешнего электронного уровня $[Ne]3s^23p^5$, то есть содержит на внешнем электронном слое 7 электронов.
2. В ходе образования ковалентных связей с атомами фтора хлор приобрёл ещё 3 электрона (обобщённые между Cl и F), то есть на внешнем энергетическом уровне он имеет 10 электронов или 5 электронных пар.
3. Хлор связан с тремя фторами ковалентными связями кратности 1, на что расходует 3 свои электронные пары. Оставшиеся 2 пары являются неподелёнными.
4. Таким образом, тип молекулы ClF_3 по теории Гиллеспи — AB_3E_2 .
5. Согласно таблице данному типу соответствует Т-образная геометрия молекулы.

Пример 2: SeO_4^{2-} .

Данный пример достаточно сильно отличается от рассмотренного выше, поскольку в селенат-ионе присутствуют не только одинарные, но и двойные связи. Покажем, что данный факт не является препятствием для применения теории Гиллеспи.

1. Атом селена имеет электронную конфигурацию внешнего электронного уровня $[Ar]4s^24p^4$, то есть содержит на внешнем электронном слое 6 электронов.
2. В ходе образования ковалентных связей с атомами кислорода селен приобрёл ещё 6 электронов (обобщённые между Se и O) — две двойные связи $Se=O$ приносят дополнительно по 2 электрона, а две одинарные связи $Se-O$ приносят по 1 электрону. На внешнем энергетическом уровне он имеет 12 электронов или 6 электронных пар. Отдельно отметим, что донорно-акцепторные связи в молекуле отсутствуют.
3. Селен связан с двумя кислородами ковалентными связями кратности 1 и с двумя кислородами с помощью двойных связей, на что расходует все $2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 = 6$ своих электронных пар, поэтому не имеет неподелённых электронных пар.
4. Таким образом, тип иона SeO_4^{2-} по теории Гиллеспи — AB_4 .

5. Согласно таблице данному типу соответствует тетраэдрическая геометрия частицы.

Пример 3: ICl_4^- .

Данный пример достаточно сильно отличается от рассмотренного выше, поскольку в этом ионе присутствуют связи, образованные не только по обменному, но и по донорно-акцепторному механизму, о чём свидетельствует не совсем типичное для атома иода число образуемых связей. Покажем, что и данный факт не является препятствием для применения теории Гиллеспи.

1. Атом иода имеет электронную конфигурацию внешнего электронного уровня $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$, то есть содержит на внешнем электронном слое 7 электронов.
2. В ходе образования ковалентных связей с атомами хлора иод приобрёл ещё 3 электрона за счёт трёх связей, образованных по обменному механизму, и 2 электрона за счёт одной донорно-акцепторной связи. На внешнем энергетическом уровне он имеет 12 электронов или 6 электронных пар.
3. Иод связан с четырьмя хлорами ковалентными связями кратности 1, на что расходует 4 электронные пары. Оставшиеся 2 пары являются неподелёнными.
4. Таким образом, тип иона ICl_4^- по теории Гиллеспи — AB_4E_2 .
5. Согласно таблице данному типу соответствует плоскочувдратная геометрия частицы.

Отдельно отметим, что примеры геометрии из таблицы верны только в случае, если все соседи одинаковы по объёму. В реальности же положения атомов и неподелённых пар отличаются от вершин правильного многогранника, поскольку все они обладают различными размерами. Например, описанная выше молекула ClF_3 не будет являться идеально Т-образной: угол связей $\text{Cl}-\text{F}-\text{Cl}$ составляет $87,5^\circ$ вместо ожидаемых 90° . Аналогично и хлорид-пентафторид серы (VI) SF_5Cl , который согласно теории Гиллеспи является правильным октаэдром, в реальности искажён из-за разных размеров атомов, связанных с серой: $\angle \text{F}-\text{S}-\text{F} < 90^\circ$; $\angle \text{F}-\text{S}-\text{Cl} > 90^\circ$.

Метод Гиллеспи наиболее точно описывает геометрию соединений р-элементов, но в большинстве случаев не применим для веществ, образованных s- и d-элементами.

Этимология химических элементов

История происхождения названий химических элементов является крайне интересной, и её знание также востребовано на химических олимпиадах различного уровня.

Например, в задаче 10–2 первого теоретического тура заключительного этапа ВсОШ по химии в 2017–2018 учебном году речь шла о некотором металле, который был открыт в XVIII веке. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную и применялась в стекловарении для окраски стёкол в зелёный цвет. Участники, которые хорошо ориентировались в истории, смогли вспомнить эту легенду и сразу же определить металл, которому раздосадованные немцы, жаждущие получить медь, дали соответствующие название — «медный дьявол», по-немецки — Kupfernickel. От этого слова впоследствии и произошло название металла — никель.

Некоторые исторические подсказки часто содержатся и в эпитафиях к задачам. Задание 11–2 регионального этапа ВсОШ по химии в 2020–2021 учебном году начиналась с фразы «Стареющему отцу очень важна его дочь». Знатоки этимологии быстро сообразили, что в Периодической системе есть лишь два элемента, названных в честь отца и дочери, — ниобий и тантал.

7.1. Этимологическая таблица химических элементов

Знание происхождения названий элементов зачастую существенно упрощает решение некоторых задач по неорганической химии, поэтому эта информация также является важной.

№	Символ	Название	Год открытия	Первооткрыватель
1	H	Водород	1776	Генри Кавендиш
Элемент получил название за способность в ходе реакции с кислородом образовывать воду. Буквально с латинского оно переводится как «рождающий воду».				
2	He	Гелий	1895	Уильям Рамзай, Уильям Крукс
Назван в честь греческого бога Солнца Гелиоса, поскольку первые свидетельства его существования получили при анализе спектра солнечного света.				

3 Li Литий 1817 Иоганн Арфведсон

Название этого элемента восходит к греческому «камень», поскольку впервые его обнаружили в минералах.

4 Be Бериллий 1798 Луи-Николя Воклен

Название восходит к минералу берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Его, в свою очередь, связывают с городом Белур в Южной Индии, известным месторождениями изумрудов — разновидности берилла. Устаревшее название глиций восходило к греческому «сладкий» и было дано из-за характерного вкуса солей бериллия.

5 B Бор 1808 Жозеф Луи Гей-Люссак, Луи Жак Тенар

Название восходит к минералу бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который используется в качестве сырья для получения бора.

6 C Углерод Известен Первооткрыватель неизвестен с древности

Этот термин, образованный по аналогии с названием водорода, является частичной калькой с латинского слова «уголь».

7 N Азот 1772 Даниэль Резерфорд

Это название образовано от греческой отрицательной приставки «а» и слова «жизнь». Этот термин подчёркивает «безжизненность» элемента. Латинское название означает «рождающий селитру».

8 O Кислород 1774 Джозеф Пристли

Название элемента является калькой со слова «оксиген», введённого Антуаном Лавуазье, — «рождающий кислоты».

9 F Фтор 1886 Анри Муассан

Название является производным от латинского «течь» по свойству соединения фтора — флюорита CaF_2 — понижать температуру плавления руды и увеличивать текучесть расплава.

10 Ne Неон 1898 Уильям Рамзай, Морис Траверс

Согласно легенде, название элементу присвоил сын Рамзая, который дал ему древнегреческое имя «новый».

11 Na Натрий 1807 Гемфри Дэви

Благодаря его взрывоопасной природе элемент на арабский манер называли «бурлящим веществом».

12 Mg Магний 1808 Гемфри Дэви

Его название восходит к древнему городу Магнезия в Малой Азии, окрестности которого известны залежами минерала магнезита MgCO_3 .

13 Al Алюминий 1825**Ханс Кристиан Эрстед**

Название элемента происходит от латинского слова «квасцы». В России его называли «серебром из глины» — глинием, — поскольку основной составляющей глины является глинозём Al_2O_3 .

14 Si Кремний 1823**Йозеф Якоб Берцеллиус**

Элемент, входящий в состав большинства горных пород, закономерно называли на латинский манер «крепкий», а на древнеславянский — «кремень».

15 P Фосфор 1669**Хенниг Бранд**

Название этому элементу дали по свойству его белой аллотропной модификации светиться за счёт энергии химической реакции его окисления кислородом. Его название с греческого переводится как «светоносный».

16 S Сера 600–500 гг. до н. э. Первооткрыватель неизвестен

Происхождение названия элемента точно не известно, но существует несколько теорий. В частности, под древнерусской «серой» понимали различные горючие и дурно пахнущие вещества, к числу которых и относятся и многие соединения серы — сероводород, сероорганические соединения.

17 Cl Хлор 1774**Карл Вильгельм Шееле**

Название этого элемента — калька с греческого. Благодаря характерной окраске хлору дали имя «зеленоватый».

18 Ar Аргон 1894**Уильям Рамзай, Джон Уильям Рэлей**

Название этого элемента — на греческий манер «недеятельный» — полностью оправдано: аргон практически не образует химических соединений.

19 K Калий 1807**Гемфри Дэви**

Происходит от арабского термина «ал-кали», что означает «щелочные вещества», к числу которых и относится калий.

20 Ca Кальций 1808**Гемфри Дэви**

Название элемента восходит к латинскому слову «известь», которое, в свою очередь, произошло из древнегреческого словосочетания «мелкий камень».

21 Sc Скандий 1879**Ларс Нильсон**

Д. И. Менделеев на основании открытого им периодического закона предсказал существование элемента «экабора», который впоследствии назвали в честь Скандинавии — родины Ларса Нильсона, подтвердившего предположение предшественника.

22 Ti Титан 1795**Мартин Генрих Клапрот**

Учёный назвал элемент титаном по аналогии с древними мифическими обитателями Земли — титанами.

23 V Ванадий 1830 Нильс Габриэль Сефстрём

Вместе с Берцелиусом Сефстрём назвал открытый им элемент «ванадин» в честь богини любви и красоты из древней скандинавской мифологии Фрейи-Ванадис.

24 Cr Хром 1797 Луи-Николя Воклен

Название элемента восходит к греческому слову «цвет» и отражает разнообразие окрасок соединений этого элемента.

**25 Mn Марганец 1774 Карл Вильгельм Шееле,
Юхан Готлиб Ган**

Название, которое с греческого переводится как «обесцвечиваю», элементу, вероятно, дали ремесленники-стеклодувы, которые выявили обесцвечивающее действие минерала пиролюзита MnO_2 на стекло при плавке.

**26 Fe Железо Известно Первооткрыватель неизвестен
с древности**

Латинское название элемента позаимствовали у романских народов. Оно, в свою очередь, связано с греко-латинским словосочетанием «быть твёрдым», которое происходит от санскритского «твердеть».

27 Co Кобальт 1735 Георг Брандт

В Средние века немецкие горняки, желая подчеркнуть свойства кобальтовых земель, дали им такое название, которое в переводе означает «подземный гном».

28 Ni Никель 1751 Аксель Фредрик Кронстедт

Ещё в XVII веке руда получила название «купферникель», что в переводе с немецкого означает «медный дьявол»: в то время все попытки получить из этой руды медь оказывались неудачными.

**29 Cu Медь Известна Первооткрыватель неизвестен
с древности**

Латинское название меди произошло от названия острова Кипр, где уже в III веке до н. э. существовали медные рудники и производилась выплавка меди.

**30 Zn Цинк 1300–1000 гг. Первооткрыватель неизвестен
до н. э.**

Название этого элемента восходит к немецкому слову «зубец»: кристаллы металлического цинка внешне напоминают иглы.

31 Ga Галлий 1875 Поль Эмиль Лекок де Буабодран

Предсказан Д. И. Менделеевым — «экаалюминий». Первооткрыватель, отдав дань своей родине, назвал элемент в честь Франции по её латинскому названию — Галлия.

32 Ge Германий 1886 Клеменс Винклер

Предсказан Д. И. Менделеевым — «экасилиций». Как и галлий, германий назван в честь родины учёного, открывшего его, — Германии.

33 As Мышьяк 1250 Первооткрыватель неизвестен

Греческое название элемента происходит от персидского «жёлтый аури-пигмент» — именно так его называл Плиний. Однако его русское название связывают с применением соединений элемента для истребления мышей и крыс.

34 Se Селен 1817 Йозеф Якоб Берцелиус

Название элемента образовано от древнегреческого «Луна». Ему дали такое имя в связи с тем, что в природе он является спутником химически сходного с ним теллура, который, в свою очередь, назван в честь Земли.

35 Br Бром 1826 Антуан Жером Балар

Решив подчеркнуть физические свойства элемента, его на древнегреческий манер назвали «зловонным».

**36 Kr Криптон 1898 Уильям Рамзай,
Моррис Уильям Траверс**

Долгое время этот элемент прятался от учёных в пустующих ячейках Периодической системы. Однако отыскать его всё-таки удалось. Элементу справедливо дали греческое название «скрытный».

**37 Rb Рубидий 1861 Роберт Вильгельм Бунзен,
Густав Роберт Кирхгоф**

Наиболее яркая линия в эмиссионном спектре рубидия окрашена в характерный цвет — отсюда и латинское название «тёмно-красный».

**38 Sr Стронций 1787 Адер Крофорд,
Мартин Генрих Клапрот**

Элемент назвали в честь шотландской деревни Стронциан, в руднике неподалёку от которой его впервые обнаружили.

39 Y Иттрий 1794 Юхан Гадолин

Учёный изначально изучал чёрный минерал иттербит — в честь него и назвал элемент. Название самого минерала, в свою очередь, восходит к шведскому селу Иттербю.

40 Zr Цирконий 1789 Мартин Генрих Клапрот

Цирконий впервые выделили из минерала циркона ZrSiO_4 . В честь него и называли элемент.

41 Nb Ниобий 1801 Чарльз Хэтчет

Элемент назван в честь героини древнегреческой мифологии — дочери Тантала Ниобы. Это подчёркивает сходство ниобия с его соседом по группе танталом.

42 Mo Молибден 1778 Карл Вильгельм Шееле

Название элемента происходит от древнегреческого названия свинца из-за внешнего сходства свинцового блеска PbS с молибденитом MoS_2 — основным минералом молибдена.

43 Tc Технеций 1937 Карло Перье, Эмилио Сегре

Этого элемента нет в природе, поэтому учёные, синтезировавшие его, предложили назвать его на греческий манер «искусственным».

44 Ru Рутений 1844 Карл Карлович Клаус

Учёный, открывший элемент при анализе заводских платиновых осадков в Казани, решил назвать его в честь России по её латинскому варианту.

45 Rh Родий 1803 Уильям Гайд Волластон

Большинство соединений этого элемента обладают характерной розовой окраской. Это и решил подчеркнуть учёный в его названии.

46 Pd Палладий 1803 Уильям Гайд Волластон

Название элемента учёный произвёл от названия астероида Паллады, открытого за два года до этого немецким астрономом Ольберсом.

47 Ag Серебро Известно Первооткрыватель неизвестен с древности

Латинское название элемента восходит к индоевропейскому корню «белый, блистающий».

48 Cd Кадмий 1817 Фридрих Штрөмейер

Элемент назван по греческому названию руды, из которой добывали цинк. Руда, в свою очередь, получила название в честь героя древнегреческой мифологии Кадма.

49 In Индий 1863 Фердинанд Райх, Теодор Рихтер

Элемент назван по цвету древнеиндийской синей краски — индиго, — в цвет которой окрашена линия эмиссионного спектра индия.

50 Sn Олово Известно Первооткрыватель неизвестен с древности

Латинское название элемента связано с санскритским «стойкий, прочный». Сначала так называли сплав свинца с серебром, а позднее — собственно олово.

51 Sb Сурьма Ранее 3000 г. Первооткрыватель неизвестен до н. э.

Название этого элемента имеет турецкие корни. «Сурьмой» там именовали порошок со свинцовым блеском, который служил в том числе для чернения бровей.

52 Te Теллур 1872 **Франц Йозеф Мюллер**

Учёный впервые получил простое вещество, которое назвал трансильванским «белым золотом». Поскольку он получил его «от матери земли», то и название присвоил соответствующее — в честь Земли.

53 I Иод 1811 **Бернар Куртуа**

Название элемента происходит от древнегреческого «фиалковый». Это связано с цветом пара, который наблюдал французский химик, нагревая маточный рассол золы морских водорослей с концентрированной серной кислотой.

54 Xe Ксенон 1898 **Уильям Рамзай,
Моррис Уильям Траверс**

Учёные предложили назвать элемент на древнегреческий манер «чужим». Это связано с тем, что ксенон обнаружили как примесь к криптону, и с тем, что его доля в атмосферном воздухе чрезвычайно мала.

55 Cs Цезий 1861 **Роберт Вильгельм Бунзен,
Густав Роберт Кирхгоф**

Название элемента восходит к латинскому «небесно-голубой», что подчёркивает наличие двух ярких синих линий в эмиссионном спектре элемента.

56 Ba Барий 1774 **Карл Вильгельм Шееле,
Юхан Готтлиб Ган**

Оксид элемента обладает высокой плотностью, и его название подчёркивает эту характеристику. С древнегреческого его название переводится как «тяжёлый».

57 La Лантан 1839 **Карл Густав Мосандер**

Исследовавший редкие земли учёный дал элементу древнегреческое название «скрываюсь, таюсь».

58 Ce Церий 1803 **Мартин Генрих Клапрот,
Вильгельм Хизингер
и Йозеф Якоб Берцелиус**

Элемент назван в честь самой большой из малых планет — Цереры.

59 Pr Празеодим 1885**Карл Ауэр фон Вельсбах**

Впервые элемент получили при разложении мнимого элемента дидима (дидимия), который впоследствии оказался смесью двух — празеодима и неодима. Выделенный Вельсбахом элемент давал соли зелёного цвета, поэтому учёный решил дать ему древнегреческое имя «светло-зелёный», чтобы подчеркнуть эту характеристику.

60 Nd Неодим 1885**Карл Ауэр фон Вельсбах**

Впервые элемент получили при разложении мнимого элемента дидима (дидимия), который впоследствии оказался смесью двух — празеодима и неодима. Отсюда и возникло древнегреческое название неодима — «новый близнец».

61 Pm Прометий 1945**Джейкоб Маринский**

Элемент назван в честь мифического героя Прометея, который похитил у Зевса огонь и передал его людям.

62 Sm Самарий 1879**Поль Эмиль Лекок де Буабодран**

Элемент назван по минералу самарскиту, из которого его впервые выделили. Сам минерал назван в честь русского горного инженера Василия Самарского-Быховца.

63 Eu Европий 1901**Эжен Демарсе**

Элемент назван в честь Европы.

64 Gd Гадолиний 1880**Жан Шарль де Мариньяк**

Элемент назван в честь финского химика Юхана Гадолина.

65 Tb Тербий 1843**Карл Густав Мосандер**

Элемент назван в честь шведского села Иттербю. С его названием связаны ещё три редкоземельных металла — иттрий, эрбий и иттербий.

66 Dy Диспрозий 1886**Поль Эмиль Лекок де Буабодран**

Учёный назвал элемент на древнегреческий манер «труднодоступным», желая подчеркнуть сложности, которые ему пришлось преодолеть ради его выделения.

67 Ho Гольмий 1879**Жак-Луи Соре**

Элемент назван по старинному латинскому названию города Стокгольма.

68 Er Эрбий 1843**Карл Густав Мосандер**

Элемент назван в честь шведского села Иттербю. С его названием связаны ещё три редкоземельных металла — иттрий, тербий и иттербий.

69 Tm Тулий 1879 Пер Теодор Клёве

Элемент назван в честь расположенного на севере Европы острова Туле — древнего названия Скандинавии.

70 Yb Иттербий 1878 Жан Шарль де Мариньяк

Элемент назван в честь шведского села Иттербю. С его названием связаны ещё три редкоземельных металла — иттрий, эрбий и тербий.

71 Lu Лютеций 1907 Жорж Урбэн

Элемент назван по латинскому названию Парижа.

72 Hf Гафний 1923 Дирк Костёр, Дьёрдь де Хевеши

Элемент назван по латинскому названию Копенгагена.

73 Ta Тантал 1802 Уильям Хайд Волластон

Элемент назван в честь героя древнегреческой мифологии Тантала. Это связано со сложностями, возникшими при его получении в чистом виде.

74 W Вольфрам 1781 Карл Вильгельм Шееле

Элемент получил немецкое название «волчья пена». Именно он сопровождал оловянные руды и мешал выплавке олова.

75 Re Рений 1927 Ида Ноддак, Вальтер Ноддак

Элемент назван в честь Рейнской провинции Германии.

76 Os Осмий 1804 Смитсон Теннант

Летучий тетраоксид элемента OsO_4 отличается резким запахом, отсюда его древнегреческое название «запах».

77 Ir Иридий 1804 Смитсон Теннант

Соли элемента отличаются разнообразной окраской. Отсюда и древнегреческое название «радуга».

78 Pt Платина 1735 Антонио де Ульоа

Название элементу дали испанские конкистадоры, которые в середине XVI века в Южной Америке впервые столкнулись с новым металлом, внешне похожим на серебро. Его название буквально означает «маленькое серебро». Это объясняется тем, что платина долгое время ценилась вдвое ниже серебра из-за своей тугоплавкости.

79 Au Золото Известно Первооткрыватель неизвестен с древности

Название элемента, подчёркивая его окраску, происходит от праиндоевропейского корня «жёлтый, яркий».

80 Hg Ртуть **Ранее 1500 г. Первооткрыватель неизвестен до н.э.**

Латинское название элемента «жидкое серебро» полностью отражает его физические свойства. Это единственный в природе металл, который при комнатной температуре представляет собой тяжёлую серебристую жидкость.

81 Tl Таллий **1861** **Уильям Крукс**

Из-за характерной зелёной линии эмиссионного спектра и зелёной окраски его пламени элемент называли на древнегреческий манер «молодой зелёной ветвью».

82 Pb Свинец **Известен** **Первооткрыватель неизвестен с древности**

Точная этимология названия элемента неизвестна.

83 Bi Висмут **1450** **Первооткрыватель неизвестен**

Точная этимология названия элемента неизвестна. По мнению некоторых учёных, наиболее вероятно, что название висмута произошло от горняцкого «белая масса».

84 Po Полоний **1898** **Пьер Кюри, Мария Склодовская-Кюри**

Элемент назван по латинскому названию Польши.

85 At Астат **1940** **Дэйл Раймонд Корсон, Эмилио Сегре**

Все изотопы этого элемента неустойчивы. Отсюда и его древнегреческое название «неустойчивый».

86 Rn Радон **1898** **Роберт Оуэнс, Эрнест Резерфорд**

Радон — название, производное от радия, одним из продуктов радиоактивного распада которого являются атомы этого элемента. По аналогии с радием, название восходит к латинскому «луч».

87 Fr Франций **1939** **Маргарита Катрин Перей**

Элемент назван в честь Франции.

88 Ra Радий **1898** **Пьер Кюри, Мария Склодовская-Кюри, Гюстав Бемон**

Учёные обратили внимание на то, что ядра атома этого элемента испускали излучение, поэтому радию дали латинское название «луч».

89 Ac Актиний **1899** **Андре-Луи Дебьерн**

По аналогии с радием учёные обратили внимание на излучение, испускаемое этим элементом. Отсюда его греческое название «свет» или «луч».

90 Th Торий 1828 Йозеф Якоб Берцелиус

Элемент назван в честь скандинавского бога грома Тора.

**91 Pa Протактиний 1918 Отто Ган, Лиза Мейтнер,
Фредерик Содди**

Название элемента подчёркивает одну из его особенностей: он служит «родоначальником» актиния (при α -распаде ^{231}Pa образуется ^{227}Ac).

92 U Уран 1789 Мартин Генрих Клапрот

Элемент назван в честь планеты Уран.

**93 Np Нептуний 1940 Эдвин Маттисон Макмиллан,
Филипп Хауге Абельсон**

Элемент получил название в честь планеты Нептун.

**94 Pu Плутоний 1941 Гленн Теодор Сиборг, Артур Валь,
Эмилио Сегре**

Элемент получил название в честь карликовой планеты Плутон.

95 Am Америций 1944 Гленн Теодор Сиборг

Элемент назван в честь части света Америки.

96 Cm Кюрий 1944 Гленн Теодор Сиборг

Элемент назван в честь Пьера Кюри и Марии Склодовской-Кюри.

**97 Bk Берклий 1949 Альберт Гиорсо,
Гленн Теодор Сиборг**

Элемент назван в честь американского города Беркли. Именно там его впервые получили.

**98 Cf Калифорний 1949 Альберт Гиорсо,
Гленн Теодор Сиборг**

Элемент назван в честь Калифорнийского университета в Беркли. Именно там его впервые получили.

**99 Es Эйнштейний 1952 Лос-Аламосская национальная
лаборатория и Калифорнийский
университет**

Элемент назван в честь известного немецкого физика-теоретика Альберта Эйнштейна.

**100 Fm Фермий 1953 Лос-Аламосская национальная
лаборатория и Калифорнийский
университет**

Элемент назван в честь известного итальянского физика Энрико Ферми.

101 Md Менделеевий 1955 Альберт Гиорсо

Элемент назван в честь известного русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева.

102 No Нобелий 1965 ОИЯИ¹

Элемент назван в честь известного шведского инженера и предпринимателя Альфреда Нобеля.

103 Lr Лоуренсий 1965 LBNL², ОИЯИ

Элемент назван в честь американского физика и изобретателя циклотрона Эрнеста Лоуренса.

104 Rf Резерфордий 1964 LBNL, ОИЯИ

Элемент назван в честь известного английского физика Эрнеста Резерфорда.

105 Db Дубний 1968 LBNL, ОИЯИ

Элемент назван в честь российского наукограда Дубны.

106 Sg Сиборгий 1974 LBNL, LLNL³

Элемент назван в честь известного американского физика Гленна Сиборга, который участвовал в открытии плутония и девяти других трансурановых элементов.

107 Bh Борий 1981 GSI⁴, ОИЯИ

Элемент назван в честь известного датского физика Нильса Бора.

108 Hs Хассий 1984 GSI

Элемент назван в честь немецкой земли Гессен. Его впервые синтезировали в Центре исследования тяжёлых ионов в Дармштадте — он и является центром Гессена.

109 Mt Мейтнерий 1982 GSI

Элемент назван в честь знаменитого австрийского физика Лизы Мейтнер.

110 Ds Дармштадтий 1994 GSI

Элемент назван в честь города Дармштадт. Именно там его впервые синтезировали.

¹ Объединённый институт ядерных исследований (город Дубна).

² Национальная лаборатория имени Лоуренса в Беркли (США).

³ Ливерморская национальная лаборатория имени Лоуренса (США).

⁴ Центр по изучению тяжёлых ионов имени Гельмгольца (Германия).

111 Rg Рентгений 1994 GSI

Элемент назван в честь знаменитого немецкого физика Вильгельма Рентгена.

112 Sn Коперниций 1996 GSI

Элемент назван в честь знаменитого польского астронома Николая Коперника.

113 Nh Нихоний 2003 ОИЯИ, RIKEN¹

Элемент назван в честь японского варианта самоназвания «страны восходящего солнца».

114 Fl Флеровий 1999 ОИЯИ

Элемент назван в честь российского физика Георгия Флёрва. Он руководил группой, синтезировавшей элементы с номерами от 102 до 110.

115 Mc Московий 2003 ОИЯИ

Элемент назван в честь Московской области, в которой находится наукоград Дубна.

116 Lv Ливерморий 2000 ОИЯИ

Элемент назван в честь города Ливермора, где расположена Ливерморская национальная лаборатория.

117 Ts Теннессин 2010 ОИЯИ

Элемент назван в честь штата Теннесси, в котором расположены Национальная лаборатория Ок-Ридж, Университет Вандербильта и Университет Теннесси, внёсшие вклад в изучение сверхтяжёлых элементов.

118 Og Оганесон 2002 ОИЯИ

Элемент назван в честь российского физика Юрия Оганесяна. Он руководил группой, синтезировавшей элементы с номерами от 114 до 118.

7.2. Олимпиадный вызов:

проверь себя — угадай элементы!

1. О каких химических элементах идёт речь в следующих отрывках.

(а) 1 элемент

«— Фландерс, ты дьявол?

— Дьявол всегда тот, от кого меньше всего ожидаешь».

Симпсоны

¹ Институт физико-химических исследований (Япония).

(b) 1 элемент

«Богиня мудрости и рукоделья,
Защитница различных городов,
Твоя фигура — символ вдохновенья,
И возвращает разуму любовь».

Борис Межиборский

(c) 1 элемент

«Как неожиданно и ярко,
На влажной неба синеве,
Воздушная воздвиглась арка
В своём минутном торжестве!»

Фёдор Тютчев

(d) 1 элемент

«Ты — нежность глаз, ты — просто чудо,
Ты просто ангел во плоти...
И вспоминать всегда я буду
Тебя, Богиня красоты».

Алексей Герасименко

(e) 4 элемента

«Как солнце зимнее прекрасно,
Когда, бродя меж серых туч,
На белые снега напрасно
Оно кидает слабый луч».

Михаил Лермонтов

(f) 1 элемент

«И всё-таки она вертится!»

Галилео Галилей

2. Назовите химический элемент.

(a) Названный в честь учёного и обладающий наименьшим номером.

(b) Названный в честь первого лауреата Нобелевской премии.

(c) Названный в честь учёного, который «превратился из физика в химика в мгновение ока».

3. Определите, каким химическим элементам посвящены следующие отрывки.

(a) Металл X был открыт только в XVIII веке. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную и применялась в стекловарении для окраски стёкол в зелёный цвет.

(b) Гениальность Дмитрия Ивановича заключается не только в систематизации всех известных к тому времени элементов, но и в предска-

нии новых, ещё не известных, элементов и их свойств. Так, в 1879 году шведом Ларсом Нильсоном был выделен новый элемент X, являющийся лёгким серебристым металлом с характерным желтоватым отливом и относящийся к редким и рассеянным элементам.

- (с) В конце XVIII века английский физик и химик Генри Кавендиш обнаружил, что примерно $\frac{1}{120}$ частью воздуха является газ X, объём которого не уменьшается даже при длительном воздействии электрических разрядов в присутствии кислорода.
- (d) Руда, содержащая мышьяк и элемент X, получила у горняков имя духа, злым проделкам которого древние норвежцы приписывали отравления плавильщиков при переплавке серебра.
- (е) Этот элемент, названный в честь некоего небесного тела, представляет собой простое вещество красного цвета, которое играет очень важную роль в живых организмах. Однако игра с ним очень опасна — вокруг нас существует огромное количество продуктов, в которых его мало, но есть несколько, в которых его содержится очень много.
- (f) Этот крайне опасный и токсичный элемент получил своё название в честь родины исследователя, открывшего его. Элемент настолько известен, что о нём писал даже Уильям Шекспир в своём «Гамлете», правда означал он там совсем другое. Конечно, про его серебристое простое вещество, кристаллизующееся в примитивной кубической элементарной ячейке, тогда никто ещё не знал.
- (g) Несмотря на внешнюю схожесть названия этого элемента с одним из городов России, он получил его в честь минерала, который, в свою очередь, был назван в честь российского горного инженера Василия Евграфовича.

4. Название каких химических элементов пропущено в следующих отрывках.

- (a) Эта неожиданная болезнь, название которой состоит из одного повторяющегося крика, появилась в Японии в первой половине двадцатого века среди бедных слоёв населения. Её появление долгое время оставалось неизвестным, пока люди не обнаружили, что её виновником являются соли <...>, который в Периодической системе находится в одной группе с важным для авиации амфотерным металлом. Чтобы вы совсем не потерялись, подскажем, что под <...> находится ещё один, простое вещество которого можно часто встретить в быту. Оно примечательно своей способностью собираться в красивые шарики.
- (b) Команда учёных, возглавляемая Гленном Сиборгом и Альбертом Гиросо, уже увековечившая свой родной город, штат и страну,

предложила назвать новый открытый ими элемент <...> Несмотря на то, что с научной точки зрения это был очевидный выбор, с дипломатической точки зрения всё было сложнее. Американские учёные осмелились воздать честь русскому коллеге в годы холодной войны! В США этот выбор был встречен далеко без энтузиазма. Однако генеральному секретарю СССР Никите Сергеевичу Хрущёву этот поступок очень понравился. Ведь Сиборг, Гиросо и прочие видные учёные хотели продемонстрировать, что наука не опускается до политических разногласий, и предпочли быть великодушными.

- (с) Элементы из «коридора ядов» не столь реакционноспособны, как металлические натрий или калий, поэтому могут глубоко проникать в организм, прежде чем их удастся вывести. Более того, они могут отдавать разное количество электронов в зависимости от того, в каких обстоятельствах протекает реакция. Например, ион калия всегда имеет заряд +1, а вот может иметь заряд как +1, так и +3. В результате он «выдаёт себя» за самые разные элементы и участвует в различных биохимических процессах. Вот почему <...> считается самым смертоносным элементом в Периодической системе. В животных клетках есть специальные ионные каналы, по которым в них поступает калий. Именно по этим же каналам в клетку проникает и <...> Оказавшись внутри организма, <...> перестаёт притворяться калием и начинает разрывать важнейшие связи между аминокислотами внутри белков. Белковые структуры распадаются и перестают выполнять свои функции. В отличие от кадмия, <...> не оседает в костях и почках, а носится по организму, как молекулярная татаро-монгольская орда, поэтому каждый атом может причинить невообразимый ущерб.
- (d) Мало кто знает, что самая удалённая битва Первой мировой войны происходила не в Сибири и даже не на ближнем Востоке, а на небольшой шахте в Скалистых горах. Именно там немцы сражались с американцами за контроль над этим рудником, где из-под земли извлекали <...> — крайне важный для военного дела металл. Он способен противостоять исключительно высоким температурам, плавясь более чем на тысячу градусов выше, чем железо — основной компонент стали. Рабочие, трудившиеся на шахте, с трудом умели произносить название металла, который добывали в этой глуши, рискуя сотнями жизней, поэтому называли его просто «*** Молли». По другой красивой легенде, ещё в XIV веке один искусный японский мастер добавлял <...> в самые лучшие самурайские мечи, которые никогда не тупились и не трескались от времени. Но этот японский Вулкан унёс свой секрет в могилу, и его знания были утрачены на века...

- (е) В 50-е годы многие советские учёные были отправлены в трудовые лагеря на печально известные рудники в районе Норильска, где добывался <...> — очень ценный металл для промышленности. Этот город находится на севере Сибири, температура там регулярно падает ниже -25°C . Он строился как город <...> разработок, но впоследствии в городе регулярно стоял запах серы, добавляемой в дизельное топливо.

Помимо <...>, подневольные рабочие извлекали из норильской земли значительные количества токсичных элементов: мышьяка, свинца и кадмия. Район Норильска быстро загрязнялся, дым окрашивал небо. В зависимости от того, какой из тяжёлых металлов обрабатывался активнее, в городе выпадал то синий, то розовый снег. Когда в атмосферу попадали сразу все металлы, снег становился чёрным. Иногда он выпадает там и сегодня.

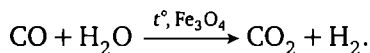
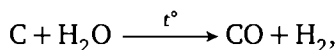
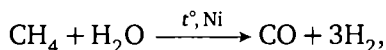
Напоследок стоит рассказать и о самом жутком явлении тех краёв — говорят, что до сих пор ни одно дерево не растёт в радиусе 50 километров от ядовитых <...> плавилен. К сожалению, необходимо признать, что не одно поколение советских учёных было потеряно, так как даже образованным людям приходилось добывать <...> и другие металлы для советской индустрии.

Завершая вводную часть книги, хочется отметить, что самое интересное в неорганической химии — разнообразие химических свойств и различных превращений — только ждёт читателя впереди. Надеемся, что основные закономерности неорганической химии, изложенные в предыдущих параграфах, во многом помогут читателю при структурировании химических свойств элементов и их соединений.

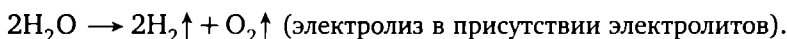
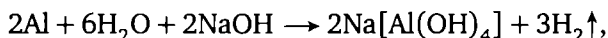
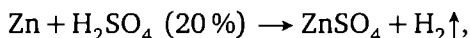
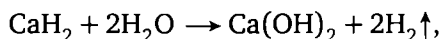
Водород

8.1. Получение водорода

1. Основным источником водорода на Земле являются вода H_2O и природный газ.
2. Промышленные методы получения водорода основаны на высокотемпературной конверсии угля, монооксида углерода и природного газа:

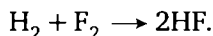


3. Лабораторные методы получения основаны на взаимодействии активных металлов или их гидридов с водными растворами кислот и щелочей. Также к ним можно отнести и электролиз воды в присутствии электролитов:

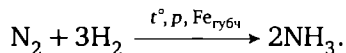
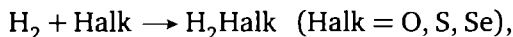
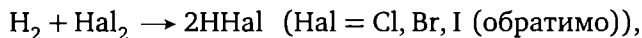


8.2. Молекулярный водород

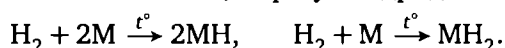
1. Вследствие крайне прочной связи $\text{H}-\text{H}$ обладает низкой химической активностью при н. у., реагируя лишь со фтором:



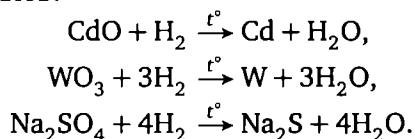
2. При нагревании или облучении взаимодействует с активными неметаллами с образованием летучих водородных соединений:



3. При нагревании взаимодействует с щелочными или тяжёлыми щелочноземельными металлами Ca–Ba, образуя гидриды ионного строения:

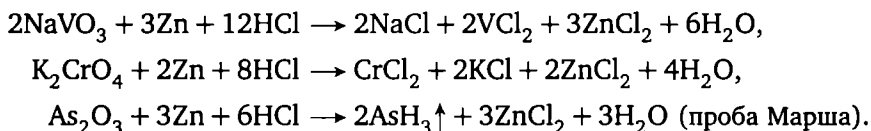


4. При повышенной температуре восстанавливает металлы из их оксидов и переводит многие кислородсодержащие соли в бинарные соединения металлов и неметаллов:

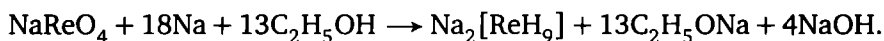


8.3. Атомарный водород

- Очень неустойчив, быстро объединяется в молекулы H_2 .
- Генерируется при действии активного металла на кислоту (Zn/HCl) или растворении натрия в спирте или жидком аммиаке.
- Проявляет сильные восстановительные свойства, превращая соли некоторых лёгких переходных металлов в соединения в низких степенях окисления:

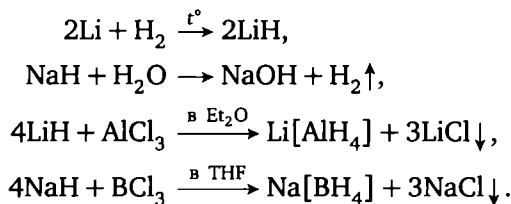


- Пертехнетаты TcO_4^- и перренаты ReO_4^- , образованные тяжёлыми переходными металлами седьмой группы, практически не проявляют окислительных свойств и под действием атомарного водорода переходят в гидридные комплексы:



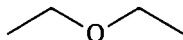
8.4. Гидриды

- Солеобразные гидриды образуют щелочные и тяжёлые щелочноземельные металлы. Они образуются при взаимодействии простых веществ, легко разлагаются водой и взаимодействуют с галогенидами с образованием других гидридов или гидридных комплексов:





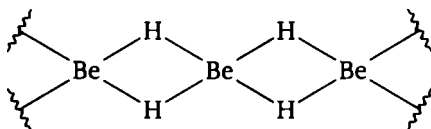
Тетрагидрофуран (THF)

Диэтиловый эфир (Et_2O)

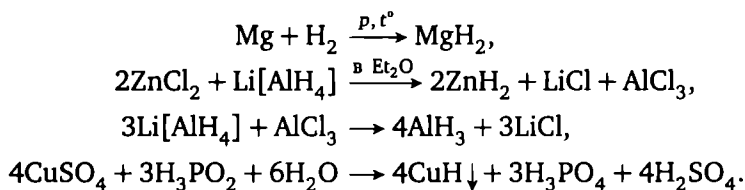
2. Металлические гидриды образуют некоторые *d*- и *f*-металлы. Они характеризуются металлической проводимостью, обычно нестехиометричны и образуются при гидрировании простых веществ:



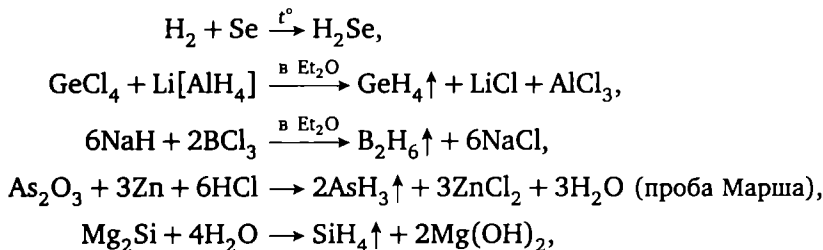
$\text{LaNi}_5 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_6$ (обратимое связывание и хранение водорода).

Фрагмент полимерного гибрида бериллия BeH_2

3. Полимерные гидриды образуют Be, Mg, Cu, Zn, Al. Они устойчивы к действию воды и разбавленных кислот. Обычно их синтезируют косвенными методами — обменными реакциями с ионными гидридами или восстановлением из солей:

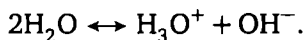


4. Молекулярные гидриды образуют *p*-элементы, кроме Al, Bi, Po и инертных газов Ng. Обычно их получают путём прямого взаимодействия (HNaI , H_2Halk , NH_3), обменными реакциями (GeH_4 , B_2H_6), в ходе ОВР (AsH_3) или с помощью гидролиза соответствующих бинарных соединений (SiH_4 , PH_3):

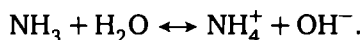
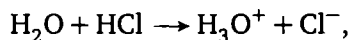


8.5. Вода H_2O

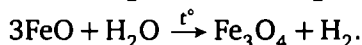
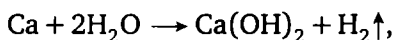
1. Вода является наиболее распространённым полярным протонным растворителем, способным к самоионизации с $pK_w = 14,00$ при 25°C :



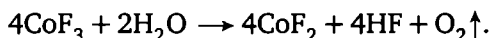
2. Может выступать как донором, так и акцептором протона в зависимости от вещества, с которым вступает во взаимодействие:



3. В присутствии сильных восстановителей может проявлять окислительные свойства, выделяя водород:

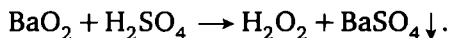


4. В присутствии сильных окислителей проявляет восстановительные свойства, выделяя кислород:

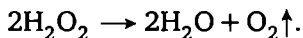


8.6. Пероксид водорода H_2O_2

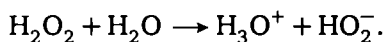
1. Представляет собой бледно-голубую жидкость.
2. Основным способом получения пероксида водорода являются обменные реакции пероксидов активных металлов с водой или кислотами:



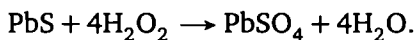
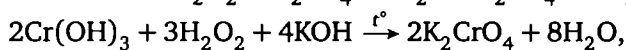
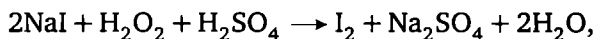
3. Легко разлагается в присутствии соединений переходных металлов — MnO_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} :



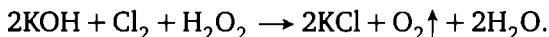
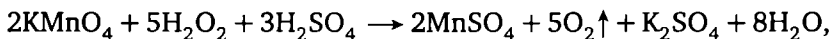
4. Проявляет слабые кислотные свойства с $pK_{a1} = 11,65$ при 25°C :



5. Для пероксида водорода характерны сильные окислительные свойства:



6. Под действием сильных окислителей может проявлять и восстановительные свойства:



8.7. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2012–2013, МЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, МЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, МЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, МЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, МЭ, 10-4.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, МЭ, 11-4.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 8-1.
- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 8-6.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 8-3.
- ☐ МОШ, 2012–2013, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 9-1.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 9-2.

Региональный и заключительный этапы Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2023–2024, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.

Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2014, 1-й тур, задача 2.

Авторские задачи

- ☐ **Задача 1.**

Чему равна максимальная массовая доля водорода в бинарном соединении с кислородом?

□ Задача 2.

С помощью оборудования среднестатистической лаборатории подтвердите, что степень окисления водорода в бинарном соединении с литием равна -1 .

□ Задача 3.

Химические свойства элемента **X** и его соединений широко рассматриваются в курсе школьной химии. Однако всё ли в них настолько просто? На этот вопрос нам и предстоит ответить.

Одним из наиболее распространённых соединений элемента **X** является бинарное соединение **A**, образующееся при горении простого вещества на воздухе (*реакция 1*). Оно представляет собой бесцветную жидкость, которая практически не проводит электрический ток и используется в качестве растворителя. Вещество **A** способно реагировать с большинством активных металлов. Например, реакция с литием приводит к выделению простого вещества **B** и образованию раствора вещества **C** (*реакция 2*). Этот раствор способен реагировать с металлическим алюминием, при этом образуются газ **B** и соединение **D** (*реакция 3*). При пропускании углекислого газа через полученный раствор в продуктах можно обнаружить соль **E** и малорастворимое соединение **F** (*реакция 4*).

Взаимодействие газа **B** и металлического лития приводит к бинарному соединению **G** (*реакция 5*), которое способно взаимодействовать с безводным хлоридом алюминия в эфире с образованием комплексного соединения **H** (*реакция 6*), находящего широкое применение в качестве активного восстановителя.

Дополнительно известно, что при термическом разложении соли **E** (*реакция 7*) потеря массы составляет 78,26 %, а растворение полученного в ходе реакции твёрдого остатка в **A** приводит к **C** (*реакция 8*).

1. Установите элемент **X**. Определите формулы веществ **A–H**.
2. Приведите уравнения реакций 1–8.
3. Укажите тривиальное название вещества **A**.

□ Задача 4 (Неизвестная ампула).

Сотрудник телеканала «РЕМ-ТВ» Сергей Дружков обнаружил упоминание об упавшем НЛО трёхвековой давности и немедленно начал своё расследование. К его счастью, на месте предполагаемого падения он обнаружил что-то похожее на летательный аппарат, а внутри — ампулу массой 1,22 г, с виду заполненную газом. Сергея смутило то, что согласно инструкции, лежавшей около ампулы, она должна быть наполнена некоторым чистым веществом **X**, представляющим из себя бесцветную негорючую жидкость с температурой кипения около 102 °С.

Содержимое ампулы было отправлено на химический анализ. При внесении в анализатор частиц белого фосфора последние моментально ярко

вспыхнули и воспламенились. После окончания реакции объём газовой смеси уменьшился на 20 %. Остаток массой 0,06 г пропустили через кислоту и щёлочь, однако никаких изменений и химических реакций не наблюдалось даже при смешении со фтором.

1. Определите вещество X, если масса пустой ампулы равна 1,00 г.
2. С чем связано изменение агрегатного состояния содержимого ампулы? Запишите уравнение соответствующей реакции.
3. Запишите реакцию, произошедшую с частицами фосфора в анализаторе.

8.8. Решение задач

□ Задача 1.

Водород образует с кислородом несколько рядов бинарных соединений: оксиды H_2O , пероксиды H_2O_2 и ряд триоксида H_2O_3 , где под X скрывается любой изотоп водорода: протий, дейтерий или тритий. Для максимальной массовой доли водорода содержание кислорода должно быть минимальным, то есть в первую очередь стоит обратить внимание именно на ряд H_2O . Среди H_2O , D_2O , T_2O массовая доля водорода максимальна в оксиде трития T_2O ; она равна $\omega = \frac{3 \cdot 2}{3 \cdot 2 + 16} = 0,2727$. или 27,27 %.

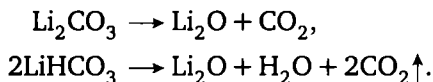
□ Задача 2.

Определить степени окисления водорода в гидриде лития с помощью химических методов не представляется возможным, поскольку при помещении в воду или раствор кислоты не удаётся отличить процесс $Li^- - 2e \rightarrow Li^+$ от $H^- - 2e \rightarrow H^+$. Придётся использовать другие методы. Значительно облегчить решение задачи может тот факт, что бинарное соединение водорода и лития плавится без разложения при $680^\circ C$. Это позволяет провести электролиз расплава данного соединения, при котором на аноде (электроде, на котором происходит окисление) будет выделяться водород, а на катоде — литий: (анод) $2H^- - 2e \rightarrow H_2$; (катод) $Li^+ + e \rightarrow Li$.

□ Задача 3 (Думай проще!).

Под описание задачи идеально подходит водород, однако всё ли так просто на самом деле?

Для ответа на этот вопрос воспользуемся термическим разложением соли E, которая, вероятно, представляет собой карбонат или гидрокарбонат лития:



Среди продуктов разложения действительно есть оксид лития, который реагирует с водой с образованием гидроксида. В первой реакции потеря массы составляет $\frac{44}{74} = 0,5946$ (59,46 %), а во второй $\frac{2 \cdot 44 + 18}{2 \cdot 68} = 0,7794$

(77,94 %). Таким образом, ни одна из версий не является верной, однако заметим, что второй вариант очень близок к указанному в условии, но чуть меньше его. Логично предположить, что соль Е имеет такой же состав LiXCO_3 , где Х — некоторый изотоп водорода. Исходя из потери массы можно рассчитать, что на продукты разложения приходится 108 г/моль, что за вычетом 2 моль CO_2 даёт 20 г/моль — молярную массу тяжёлой воды. Поэтому зашифрованным элементом в данной задаче является водород. Его изотоп дейтерий встречается в следующих соединениях: А — D_2O , С — LiOD , Е — LiDCO_3 . Газ, выделяющийся при реакции лития с тяжёлой водой, — дейтерий В — D_2 . Добавление алюминия в раствор дейтероксида лития в дейтерированной воде позволяет получить тетрадейтероксоалюминат лития D — $\text{Li}[\text{Al}(\text{OD})_4]$, тогда малорастворимое соединение — дейтероксид алюминия F — $\text{Al}(\text{OD})_3$. Бинарное соединение, получаемое при реакции лития и дейтерия, — дейтерид лития G — LiD , реакция которого с безводным хлоридом алюминия в эфире приводит к тетрадейтероалюминату лития H — $\text{Li}[\text{AlD}_4]$.

Уравнения реакций 1–8:

- 1) $\text{D}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{D}_2\text{O}$;
- 2) $2\text{Li} + 2\text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOD} + \text{D}_2\uparrow$;
- 3) $2\text{Al} + 2\text{LiOD} + 6\text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li}[\text{Al}(\text{OD})_4] + 3\text{D}_2\uparrow$;
- 4) $\text{Li}[\text{Al}(\text{OD})_4] + \text{CO}_2 \rightarrow \text{LiDCO}_3 + \text{Al}(\text{OD})_3\downarrow$;
- 5) $2\text{Li} + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{LiD}$;
- 6) $4\text{LiD} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Li}[\text{AlD}_4] + 3\text{LiCl}$;
- 7) $2\text{LiDCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Li}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$;
- 8) $\text{Li}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOD}$,

□ Задача 4 (Неизвестная ампула).

Воспламенение белого фосфора и горение — явный признак наличия кислорода в газовой смеси, образовавшейся после разложения вещества X. Это позволяет предположить, что оно, скорее всего, являлось оксидом. Масса прореагировавшего кислорода составила $1,22 \text{ г} - 1,00 \text{ г} - 0,06 \text{ г} = 0,16 \text{ г}$. Количество кислорода равно $\frac{0,16 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 0,005 \text{ моль}$. Поскольку после реакции с белым фосфором объём газовой смеси уменьшился на 20 %, количество другого компонента, образовавшегося после разложения, было в 4 раза больше, то есть составляло 0,02 моль. Тогда молярная масса другого компонента смеси будет равна $\frac{0,06 \text{ г}}{0,02 \text{ моль}} = 3 \text{ г/моль}$. Учитывая чрезвычайную инертность данного компонента, можно предположить, что это может быть только изотоп ^3He .

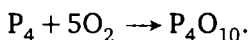
Очевидно, что ^3He просто не мог образовывать исходное соединение X, значит, он был получен при его разложении. Можно сделать вывод о том,

что реакция деструкции X — точно не химический процесс. Из возможных других вариантов наиболее вероятен радиоактивный распад. Остаётся только предложить такой химический элемент, при распаде которого образуется ${}^3\text{He}$ и, возможно, кислород. Окончательно установить формулу вещества X помогает тот факт, что в исходное соединение неизвестный элемент и кислород входят в соотношении $0,02 : (2 \cdot 0,005) = 2 : 1$, то есть загаданный элемент является одновалентным. Молярная масса 3 г/моль однозначно свидетельствует в пользу трития — изотопа водорода. Тогда исходное соединение X — оксид трития T_2O .

Реакция разложения T_2O (радиоактивный распад):

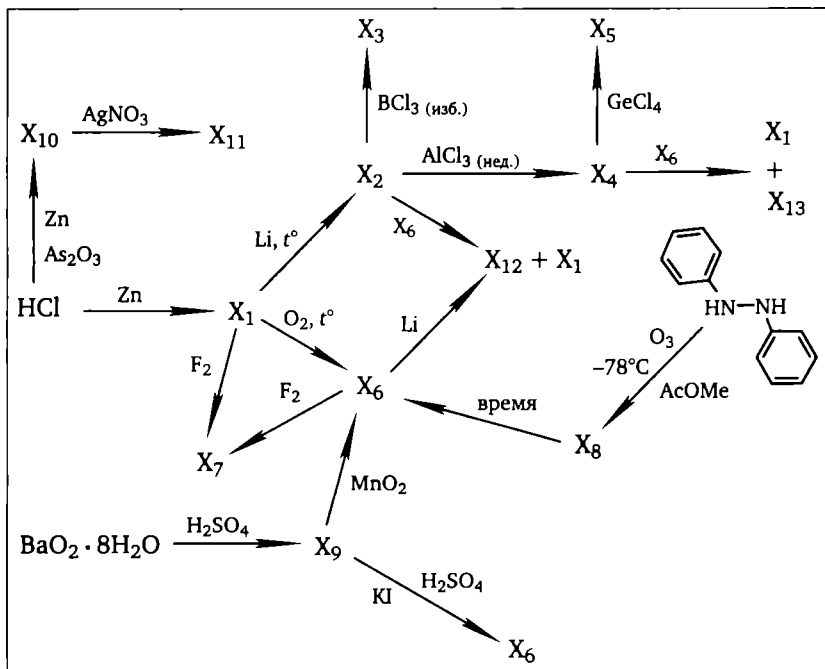


Реакция, происходящая в анализаторе:



8.9. Олимпиадный вызов¹:

проверь себя — реши цепочку!



¹ В задачах «Олимпиадный вызов» нужно установить формулы соединений X_i , зашифрованных в цепочке, если все они содержат в своём составе атомы (элемент, которому посвящена цепочка).

Вещество	Дополнительные данные
X_3	$D(\text{Ne}) = 1,370$
X_4	Широко применяется в органическом синтезе
X_5	При нормальных условиях является газом
X_8	$\omega(\text{H}) = 4,03 \%$
X_9	Водный раствор вещества используется в медицине как антисептическое средство для обработки ран
X_{10}	Образование вещества — первый процесс в пробе Марша
X_{11}	Сильная одноосновная кислота, продукт многотоннажного производства
X_{13}	Комплексная соль

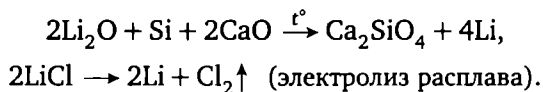
Глава 9

Щелочные металлы

9.1. Получение щелочных металлов

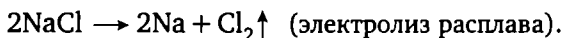
Литий

1. Основной минерал — сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.
2. Используются химические и электролитические методы получения, например, восстановление металла из оксида или электролиз расплава хлорида:



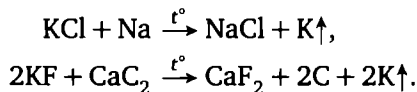
Натрий

1. Основные минералы — галит NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чилийская селитра NaNO_3 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.
2. Используются в основном электролитические методы, ключевой — процесс Даунса — электролиз расплава $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ при температуре 580°C :



Калий

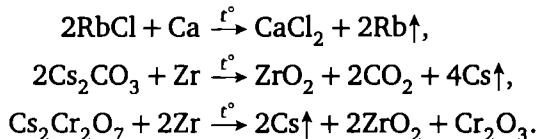
1. Основные минералы — сильвин KCl , карналлит — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сильвинит — $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$.
2. Используются в основном химические методы, основанные на высокой летучести простого вещества. Его получают восстановлением из галогенидов:



Рубидий, цезий

1. Собственных значимых минералов не образуют, обычно сопутствуют калию.
2. Используются в основном химические методы, основанные на высокой летучести простых веществ. Их получают восстановлением из хлоридов

или кислородсодержащих солей:

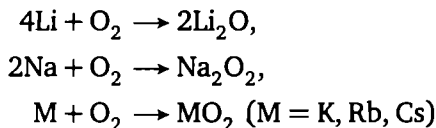


9.2. Свойства простых веществ

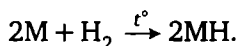
1. В газовой фазе частично димеризуются с образованием двухатомных молекул, равновесие сильно смещено влево:



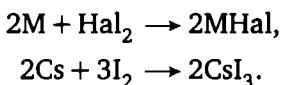
2. Щелочные металлы легко окисляются кислородом с образованием различных продуктов:



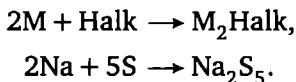
3. При взаимодействии с водородом образуют ионные гидриды, легко разлагающиеся при нагревании, за исключением гидрида лития LiH , плавящегося без разложения:



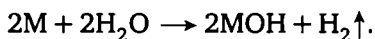
4. Бурно окисляются любыми галогенами с образованием галогенидов или полигалогенидов:



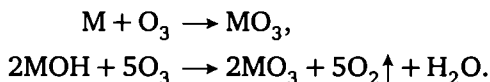
5. При нагревании взаимодействуют с халькогенами $\text{Halk} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ с образованием халькогенидов или полихалькогенидов:



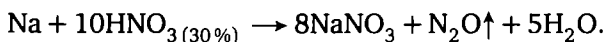
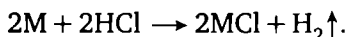
6. Щелочные металлы бурно взаимодействуют с водой, порой даже самовоспламеняясь при этом:



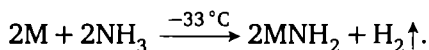
7. Все щелочные металлы, кроме лития, образуют озониды, озонид натрия NaO_3 неустойчив:



8. Растворяются в большинстве кислот с образованием солей:



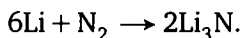
9. При растворении в жидком аммиаке образуют окрашенные растворы, содержащие сольватированные электроны, которые со временем разлагаются:



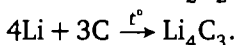
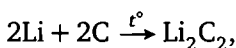
10. Соли окрашивают пламя в различные цвета: Li — малиново-красный, Na — жёлтый, K — фиолетовый, Rb и Cs — розово-фиолетовый.

9.3. Особенности химии лития

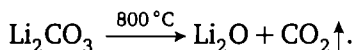
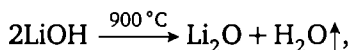
1. В отличие от других щелочных металлов, легко реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид:



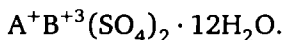
2. В отличие от других щелочных металлов, при взаимодействии с углём образует карбиды различного состава:



3. Гидроксид и карбонат лития разлагаются при нагревании, переходя в устойчивый оксид:

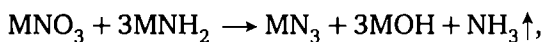


4. Литий не образует квасцов — двойных сульфатов состава



9.4. Соединения щелочных металлов с азотом

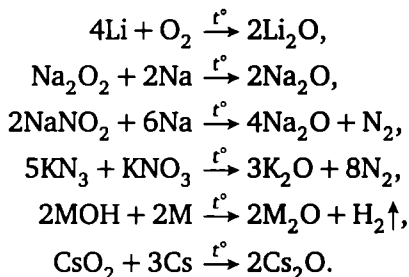
1. Для натрия, калия, рубидия и цезия известны азиды MN_3 и пентазоляты MN_5 :



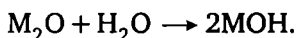
9.5. Соединения щелочных металлов с кислородом

Оксиды

1. Оксиды M_2O известны для всех щелочных металлов.
2. Оксид лития получают прямым взаимодействием, остальные — косвенными методами, основанными на восстановлении или сопорционировании:

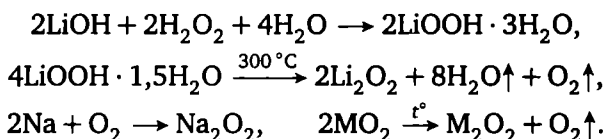


3. Проявляют основные свойства, легко растворяются в воде и взаимодействуют с кислотами:

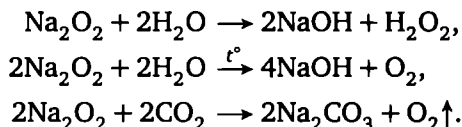


Пероксиды

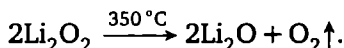
1. Пероксиды M_2O_2 известны для всех щелочных металлов.
2. Пероксид лития образуется при термическом разложении гидрата гидропероксида, Na_2O_2 получают прямым взаимодействием, а остальные — термическим разложением надпероксидов:



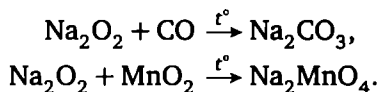
3. Пероксиды легко растворяются в воде и взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами:



4. При повышенной температуре пероксид лития разлагается до оксида:

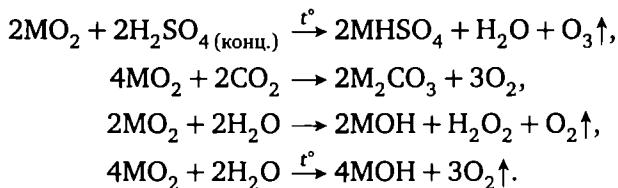


5. При повышенной температуре пероксиды проявляют окислительные свойства:



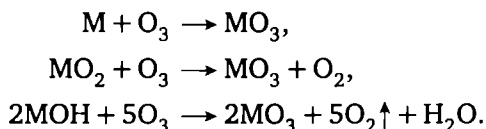
Надпероксиды

1. Надпероксиды (супероксиды) известны для тяжёлых щелочных металлов (K, Rb и Cs).
2. Надпероксид натрия NaO_2 получается как побочный продукт окисления металла в избытке кислорода.
3. Основным методом получения надпероксидов тяжёлых щелочных металлов является прямое взаимодействие: $\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_2$.
4. Нацело гидролизуются водой и проявляют сильные окислительные свойства:

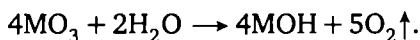


Озониды

1. Озониды известны для тяжёлых щелочных металлов (K, Rb и Cs).
2. Озонид натрия NaO_3 очень неустойчив.
3. Озониды образуются при прямом взаимодействии, а также при реакции надпероксидов и водных растворов щелочей с озоном:

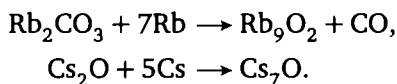


4. Легко гидролизуются водой, выделяя большое количество кислорода:

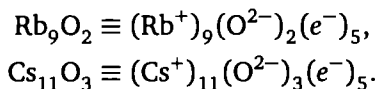


Субоксиды

1. Известны различные субоксиды рубидия и цезия: Rb_6O , Rb_9O_2 , Cs_4O , Cs_7O , Cs_{11}O_3 .
2. Образуются при восстановлении оксидов, карбонатов щелочных металлов или при прямом взаимодействии с недостатком кислорода:

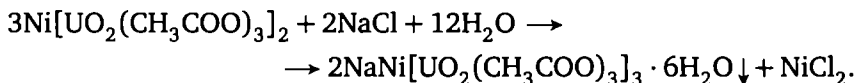
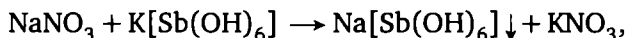


3. Представляют собой вещества ионного строения:

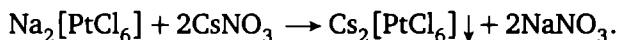
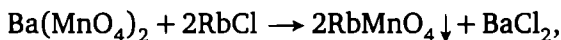
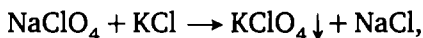


9.6. Малорастворимые соли щелочных металлов

1. Литий образует малорастворимые соли с небольшими анионами: Li_2CO_3 , LiF , Li_2HPO_4 , Li_3PO_4 , Li_2SiO_3 .
2. Натрий образует малорастворимые соли с анионами среднего размера — гексагидроксоантимонат $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и никельуранилацетат $\text{NaNi}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



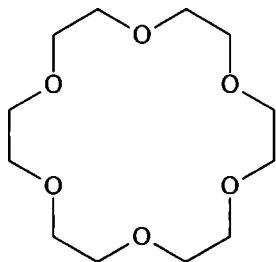
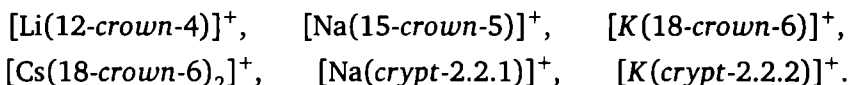
3. Калий, рубидий и цезий образуют однотипные малорастворимые соли с крупными анионами:



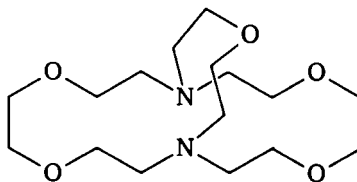
Также известны перхлораты MClO_4 , гидротартраты $\text{MHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, гексанирокобальтаты $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, соли фосфорномолибденовой гетерополикислоты $\text{M}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

9.7. Комплексные соединения щелочных металлов

1. Образуют устойчивые комплексные соединения с краун-эфирами и криптандами:

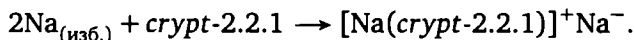


18-crown-6



crypt-2.2.1

2. Известны комплексные электриды и алкалиды щелочных металлов:



3. Комплексы щелочных металлов с краун-эфирами и криптандами хорошо растворимы в неполярных растворителях, например бензоле. Пурпурный бензол $\text{KMnO}_4/18\text{-crown-6}/\text{C}_6\text{H}_6$ используется как мощный окислитель в органической химии.

9.8. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2014–2015, МЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, МЭ, 9-10.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 10-4.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 10-6.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, МЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, МЭ, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 11-4.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 8-5.
- ☐ МОШ, 2014–2015, ЗЭ, 9-3.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 9-1.
- ☐ МОШ, 2015–2016, ЗЭ, 10-2.
- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 10-4.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 10-3.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 10-5.
- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 11-4.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 11-5.

Региональный и заключительный этапы Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2011–2012, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, РЭ, 10-2.

- ☐ ВсОШ, 2018–2019, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 2-й тур, НХ-5.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, ЗЭ, 2-й тур, НХ-5.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.

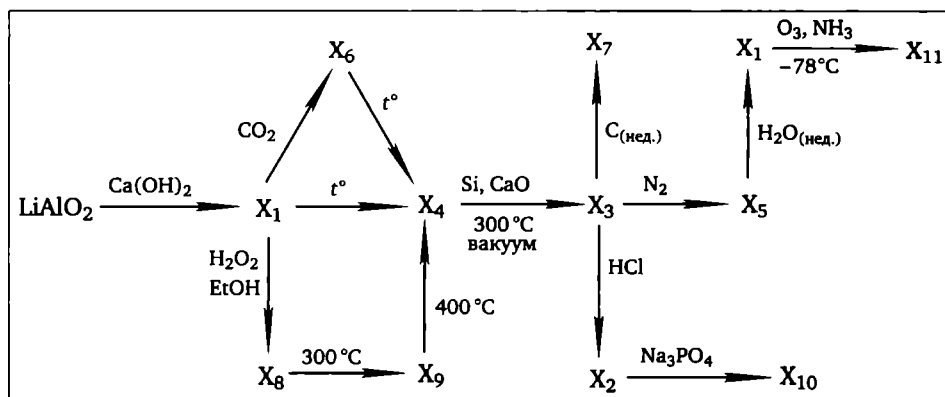
Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2017, 1-й тур, задача 6.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2019, 1-й тур, задача 2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2004, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2018, 2-й тур, АХ-3.

9.9. Олимпиадный вызов:

проверь себя — реши цепочки!

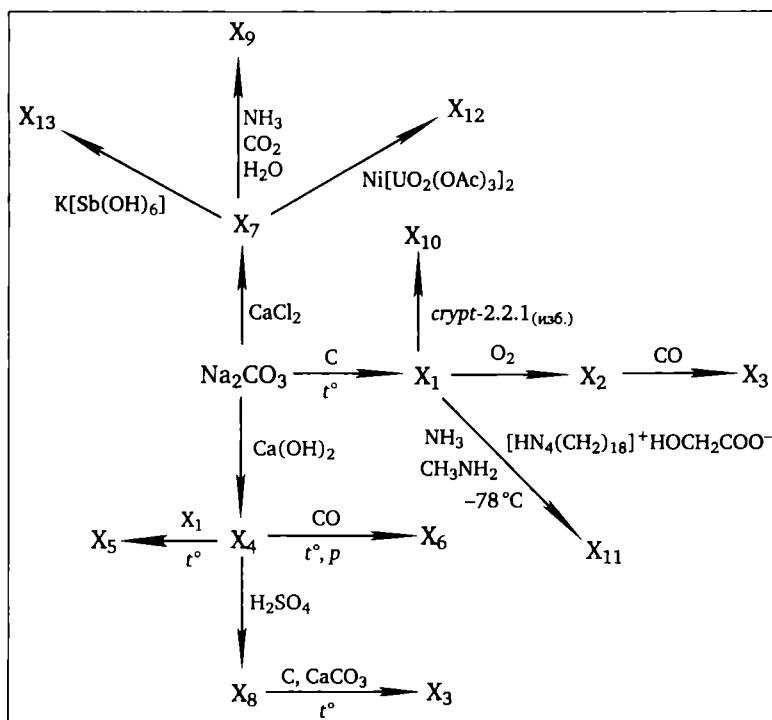
Цепочка 1. Литий



Сокращение: $\text{EtOH} \equiv \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Вещество	Дополнительные данные
X_1	Окрашивает спиртовой раствор вещества, называемого «пурген»
X_2, X_4, X_5, X_7, X_9	Бинарные соединения
X_4, X_9	Имеют одинаковый качественный состав
X_8	Кристаллогидрат, $\omega(O) = 83,615\%$
X_9	Превращение X_8 в X_9 сопровождается потерей массы 65,745 %
X_{10}	Внекоторых таблицах растворимости отмечено как хорошо растворимое, однако в действительности это не совсем так
X_{11}	$\omega(O) = 39,00\%$, комплексное соединение

Цепочка 2. Натрий

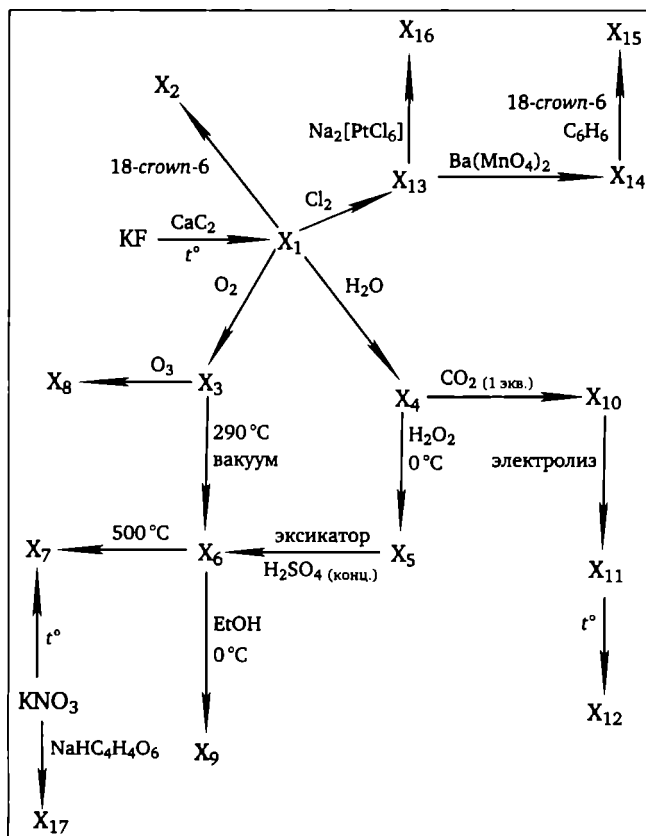


Сокращения: $crypt-2.2.1 \equiv C_{16}H_{32}N_2O_5$, $OAc^- \equiv CH_3COO^-$.

Вещество	Дополнительные данные
X_2, X_5	Имеют одинаковый качественный состав
X_{10}	Комплексное соединение, относящееся к необычному классу

Вещество	Дополнительные данные
X_{11}	Это вещество называют инвертированным гидридом натрия, так как в нём натрий содержится в необычной для себя степени окисления, $\omega(\text{Na}) = 6,914\%$
X_{12}	Содержит в себе атомы сразу трёх металлов. Образование осадка X_{12} — качественная реакция на катионы натрия, $\omega(\text{Na}) = 1,501\%$
X_{13}	Образование X_{13} из X_7 — классическая реакция ионного обмена

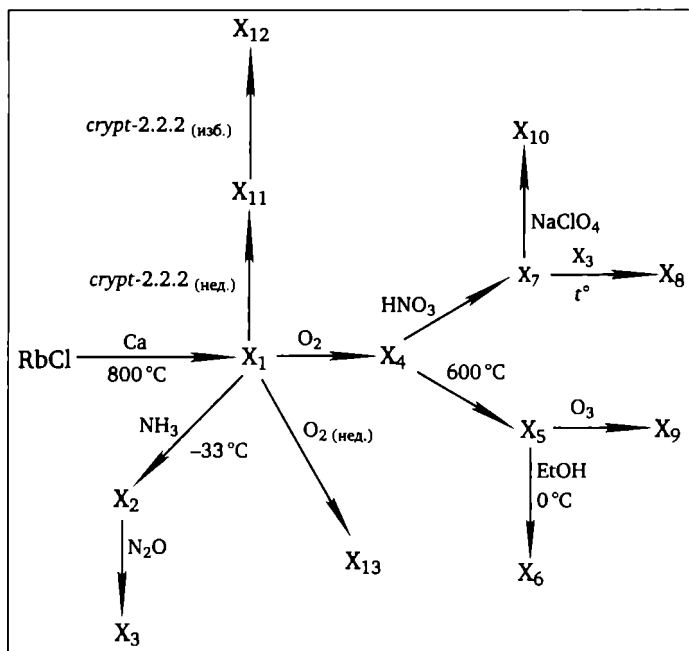
Цепочка 3. Калий

Сокращения: 18-crown-6 \equiv $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$.

Вещество	Дополнительные данные
X_2, X_{15}	Содержат комплексный катион, в котором $\omega(\text{K}) = 12,89\%$
X_3, X_6, X_7, X_8	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав

Вещество	Дополнительные данные
X_5	Кристаллогидрат переменного состава
X_6	$\omega(K) = 70,96 \%$
X_9	$\omega(K) = 54,22 \%$
X_{11}, X_{14}	Обладают сильными окислительными свойствами
X_{14}, X_{16}, X_{17}	Реакции образования этих веществ — классические реакции ионного обмена

Цепочка 4. Рубидий

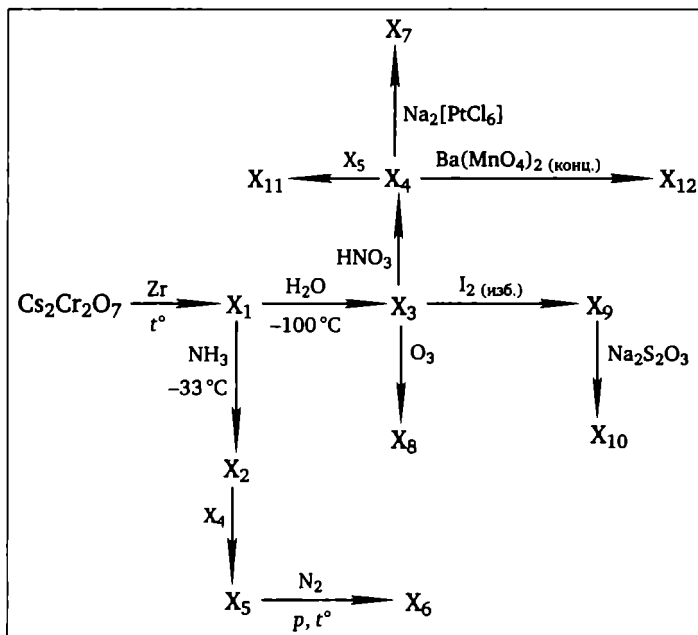


Сокращения: $crypt-2.2.2 \equiv C_{18}H_{36}N_2O_6$, $EtOH \equiv C_2H_5OH$.

Вещество	Дополнительные данные
$X_4, X_5, X_8, X_9, X_{13}$	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_5	Мольные доли всех элементов в соединении равны
X_6	$\omega(Rb) = 72,14 \%$
X_8	$\chi(Rb) = 66,67 \%$
X_{10}	Образование X_{10} — классическая реакция ионного обмена
X_{11}	$\omega(Rb) = 31,23 \%$

Вещество	Дополнительные данные
X_{12}	Молярная масса аниона составляет $5,489 \cdot 10^{-4}$ г/моль, $\omega(\text{Rb}) = 18,50 \%$
X_{13}	$\chi(\text{Rb}) = 85,71 \%$

Цепочка 5. Цезий



Вещество	Дополнительные данные
$X_5, X_6, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}$	Бинарные соединения
X_6	$\chi(\text{Cs}) = 16,67 \%$
X_7, X_{12}	Реакции образования этих веществ — классические реакции ионного обмена
X_5, X_8, X_9	Мольные доли цезия в соединениях равны
X_{10}	$\omega(\text{Cs}) = 51,15 \%$
X_{11}	$\omega(\text{Cs}) = 94,32 \%$

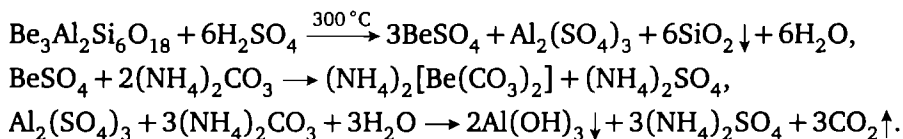
Щелочноземельные металлы

10.1. Химия соединений бериллия

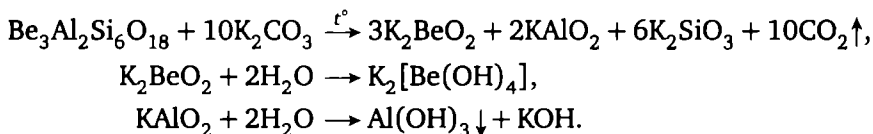
Получение бериллия

1. Основные минералы — берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (изумруд, аквамарин), хризоберилл BeAl_2O_4 .
2. Для вскрытия берилла используются различные методы, основные принципы которых изложены ниже.

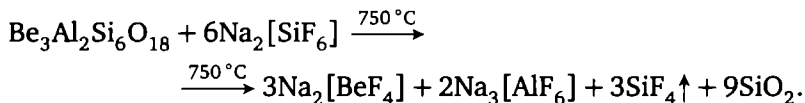
(а) Серноокислый метод основан на вскрытии концентрированной серной кислотой с последующим добавлением карбоната аммония:



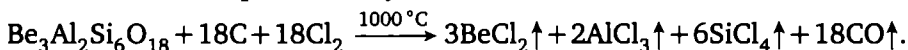
(б) Щелочной метод основан на спекании берилла с поташом K_2CO_3 с последующей обработкой плава водой. При этом существенно более сильно гидролизующийся тетрагидроксоалюминат разлагается на $\text{Al}(\text{OH})_3$ и щёлочь, в то время как тетрагидроксобериллат остаётся в растворе:



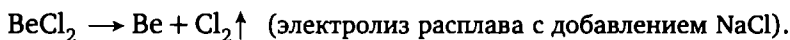
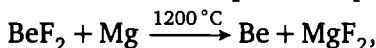
с) Фторидный метод основан на спекании берилла с гексафторосиликатом натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ с последующим разделением комплексных фторидов на основе разной растворимости в воде: тетрафторобериллат $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ растворим, а гексафтороалюминат $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ нерастворим:



- (d) Хлоридный метод основан на обработке берилла в условиях восстановительного хлорирования с последующим разделением продуктов на основе их разной летучести:

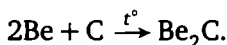
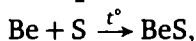
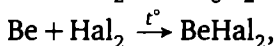
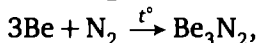
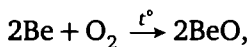


3. Бериллий в основном получают восстановлением из фторида с помощью магния или электролизом расплава хлорида:

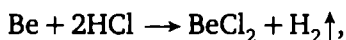


Свойства простого вещества

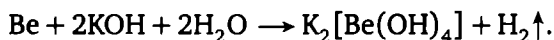
1. Взаимодействует с активными неметаллами с образованием соединений в степени окисления +2:



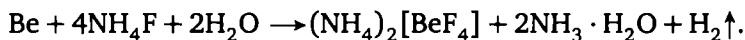
2. Растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях с образованием соединений двухвалентного бериллия. Пассивируется в HNO_3 (конц.):



3. Растворяется в водных растворах щелочей с образованием тетрагидроксобериллатов, проявляя амфотерные свойства:

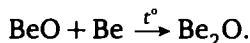


4. Растворяется в водном растворе фторида аммония за счёт образования прочного фторидного комплекса:



Соединения бериллия в степени окисления +1

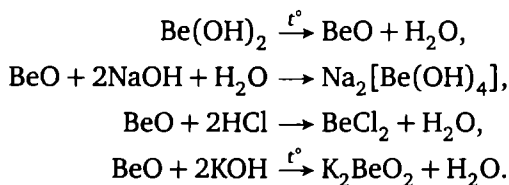
1. В газовой фазе зафиксирован малоустойчивый оксид Be_2O :



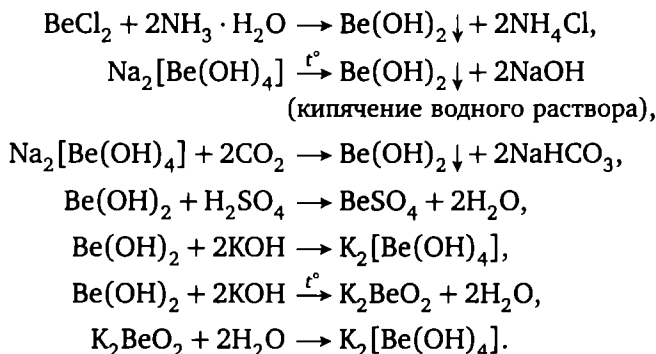
Соединения бериллия в степени окисления +2

1. Оксид бериллия BeO представляет собой тугоплавкое вещество белого цвета, проявляющее амфотерные свойства. Он образуется при терми-

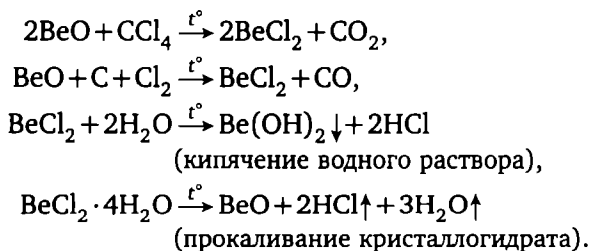
ческом разложении соответствующего гидроксида:



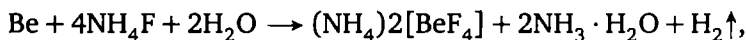
2. Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета, проявляющее амфотерные свойства. Он образуется как при подщелачивании солей двухвалентного бериллия, так и при подкислении или термическом разложении тетрагидроксобериллатов:



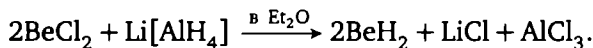
3. Галогениды бериллия образуются при восстановительном галогенировании и сильно гидролизуются в водных растворах. При термическом разложении соответствующих кристаллогидратов происходит образование оксида BeO :



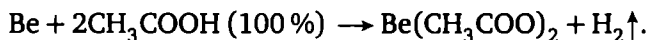
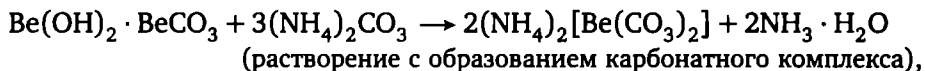
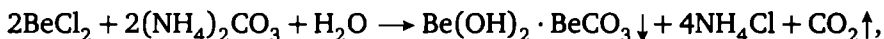
4. Повышенной устойчивостью обладают фторидные комплексы бериллия, образующиеся при растворении металла в водном растворе NH_4F или в ходе обменных взаимодействий:



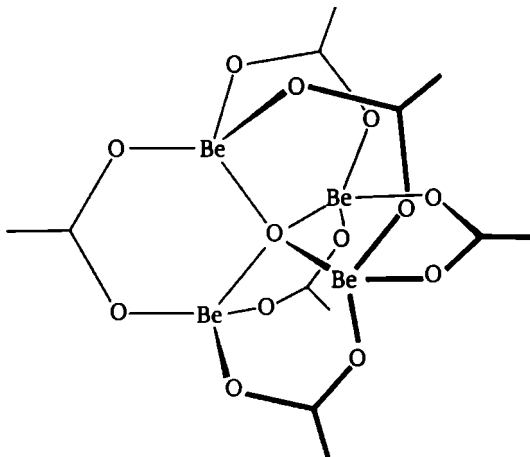
5. Образует гидрид полимерного строения, который невозможно получить прямым взаимодействием:



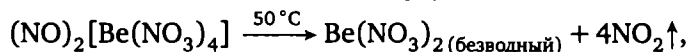
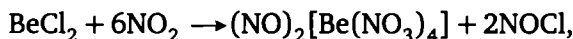
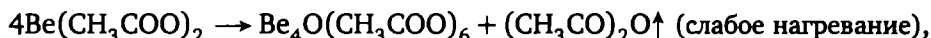
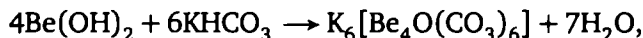
6. Соли бериллия сильно гидролизованы в растворах, получить средние соли слабых кислот из водных растворов невозможно:



7. В состав соединений бериллия очень часто входит фрагмент Be_4Ox_6 :



Строение оксоацетата бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$

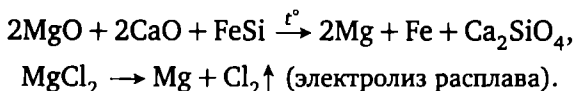


10.2. Химия соединений магния

Получение магния

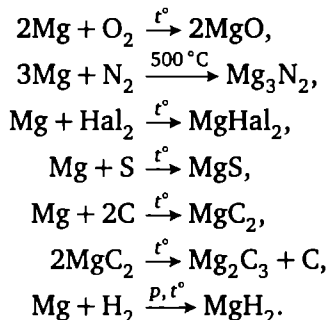
1. Основные минералы — магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Магний в основном получают восстановлением металла из оксида или электролизом расплава хлорида:



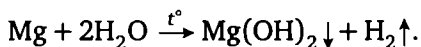


Свойства простого вещества

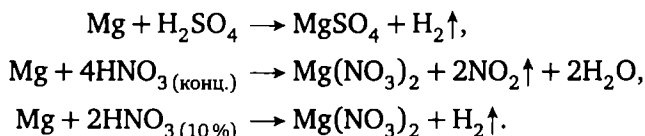
1. Взаимодействует с большинством активных неметаллов с образованием соединений в степени окисления +2:



2. При кипячении простое вещество растворяется в воде:



3. Магний легко растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях:



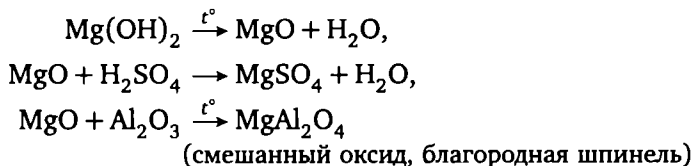
В данной реакции водород является основным компонентом газовой смеси (~ 85 %).

4. Растворим в водных растворах солей аммония, обладающих слабоокислительной реакцией среды:

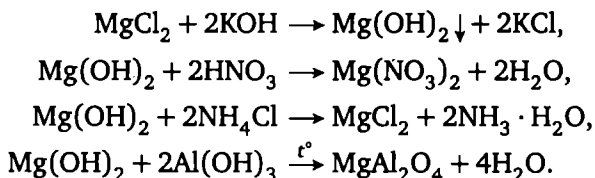


Соединения магния в степени окисления +2

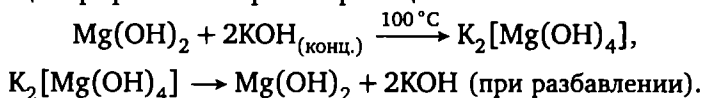
1. Оксид магния MgO представляет собой твёрдое вещество белого цвета, проявляющее основные свойства. Он образуется при прокаливании соответствующего гидроксида:



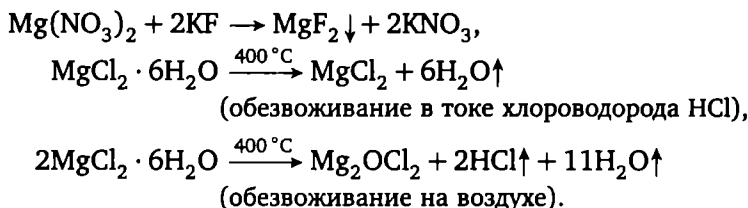
2. Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета, проявляющее основные свойства. Он образуется в ходе обменных реакций:



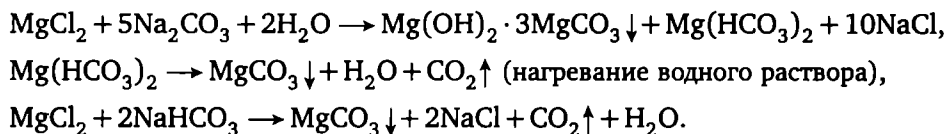
3. Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ способен незначительно растворяться в горячих концентрированных растворах щелочей:



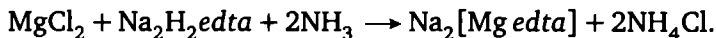
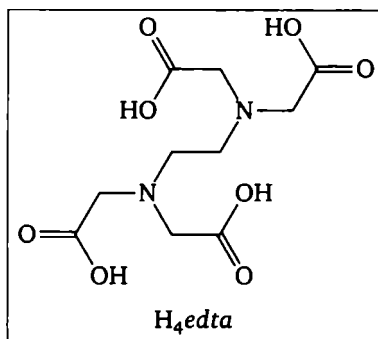
4. Галогениды магния образуются при прямом взаимодействии, в ходе обменных реакций, слабо гидролизуются в водных растворах:



5. Соли магния гидролизуются в растворах слабее, чем аналогичные соли бериллия, существует растворимый в воде гидрокарбонат магния:



6. Катион магния Mg^{2+} образует устойчивые комплексы с полидентатными лигандами:

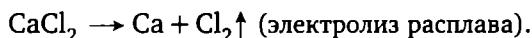
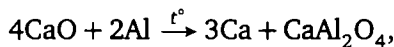


10.3. Химия соединений тяжёлых щелочноземельных металлов: кальция, стронция, бария и радия

Получение простых веществ

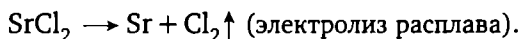
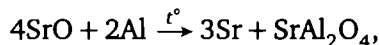
1. Кальций.

- (а) Основные минералы — гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мел, мрамор, известняк CaCO_3 .
 (б) Кальций в основном получают восстановлением из оксида с помощью алюмотермии или электролизом расплава хлорида:



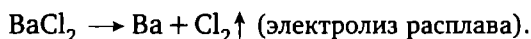
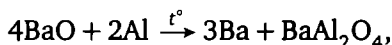
2. Стронций.

- (а) Основные минералы — стронцианит SrCO_3 , целестин SrSO_4 .
 (б) Стронций в основном получают восстановлением из оксида с помощью алюмотермии или электролизом расплава хлорида:



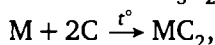
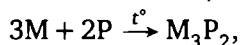
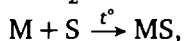
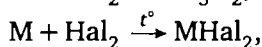
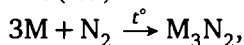
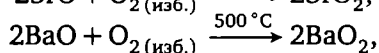
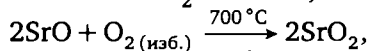
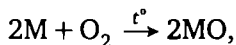
3. Барий.

- (а) Основные минералы — барит BaSO_4 , витерит BaCO_3 .
 (б) Барий в основном получают восстановлением из оксида с помощью алюмотермии или электролизом расплава хлорида:



Свойства простых веществ

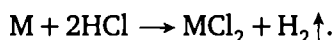
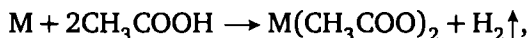
1. Взаимодействуют с большинством активных неметаллов с образованием соединений в степени окисления +2:



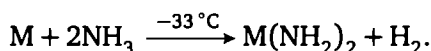
2. Бурно растворяются в воде с выделением водорода:



3. Бурно растворяются в кислотах с выделением водорода:



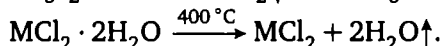
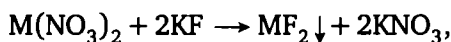
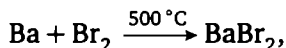
4. Растворяются в жидком аммиаке с образованием окрашенных растворов, постепенно разлагающихся с образованием амидов:



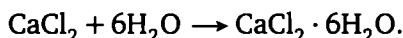
5. Соли окрашивают пламя в различные цвета: Са — в кирпично-красный, Sr — в карминово-красный, Ва — в жёлто-зелёный.

Галогениды тяжёлых щелочноземельных металлов

1. Галогениды можно получить синтезом из простых веществ, обменными реакциями и разложением кристаллогидратов:

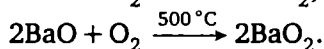
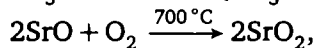
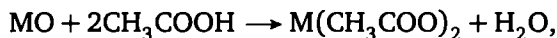


2. Безводный хлорид кальция используется как водоотнимающий агент и добавка для снижения температуры плавления воды ($t_{\min} = -55^\circ C$):

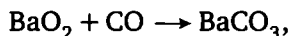
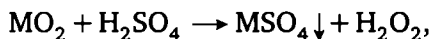


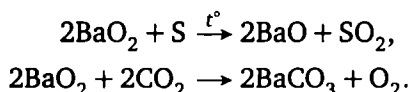
Оксиды, пероксиды и гидроксиды тяжёлых щелочноземельных металлов

1. Оксиды тяжёлых щелочноземельных металлов MO представляют собой твёрдые вещества белого цвета, проявляющие основные свойства. Оксиды стронция и бария окисляются избытком кислорода:

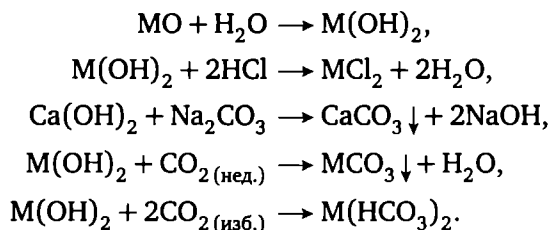


2. Пероксиды тяжёлых щелочноземельных металлов — стронция и бария — являются сильными окислителями, вступают в обменные реакции:



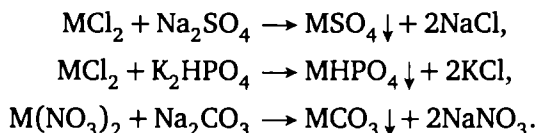


3. Гидроксиды тяжёлых щелочноземельных металлов $\text{M}(\text{OH})_2$ — сильные основания, растворимые в воде, вступают в обменные взаимодействия, поглощают диоксид углерода:

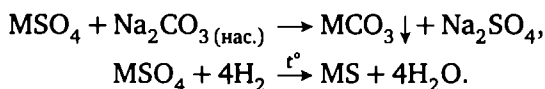


Кислородсодержащие соли тяжёлых щелочноземельных металлов

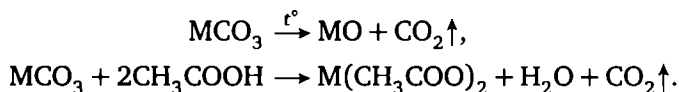
1. Фосфаты, гидрофосфаты, карбонаты, сульфиты, сульфаты тяжёлых щелочноземельных металлов плохо растворимы в воде:



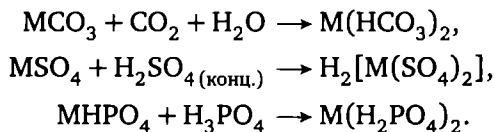
2. Способы перевода сульфатов тяжёлых щелочноземельных металлов в растворимое состояние:



3. Карбонаты щелочноземельных металлов разлагаются при нагревании и растворяются в кислотах:

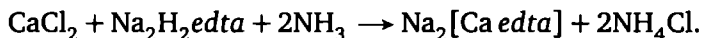


4. Фосфаты, гидрофосфаты, карбонаты, сульфаты тяжёлых щелочноземельных металлов растворяются за счёт образования кислых солей или комплексных кислот:



Комплексные соединения тяжёлых щелочноземельных металлов

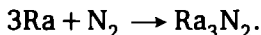
1. Кальций образует устойчивые комплексы с полидентатными лигандами по аналогии с магнием:



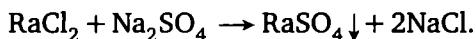
2. Стронций и барий образуют комплексы с краун-эфирами по аналогии с щелочными металлами.

Особенности химии радия

1. Радиоактивный элемент, наиболее устойчивый изотоп ^{226}Ra . Его период полураспада составляет $\tau_{1/2} = 1622$ года. В природе образуется как продукт распада ^{238}U .
2. Химически очень активен, реагирует с азотом и кислородом уже при н. у. Взаимодействует с галогенами, серой, фосфором. На воздухе окисляется, покрываясь слоем нитрида:



3. Гидроксид радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$ хорошо растворим в воде и является более сильным основанием, чем гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
4. Сульфат, фосфат и карбонат радия плохо растворимы в воде:



10.4. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2018–2019, МЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 9-2.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 8-1.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 8-4.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 8-6.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 8-3.

- ☐ МОШ, 2009–2010, ЗЭ, 9-3.
- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 9-5.

**Региональный и заключительный этапы
Всероссийской олимпиады школьников**

- ☐ ВсОШ, 2009–2010, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 2-й тур, НХ-5.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 2-й тур, НХ-6.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 2-й тур НХ-2.

Международная Менделеевская олимпиада

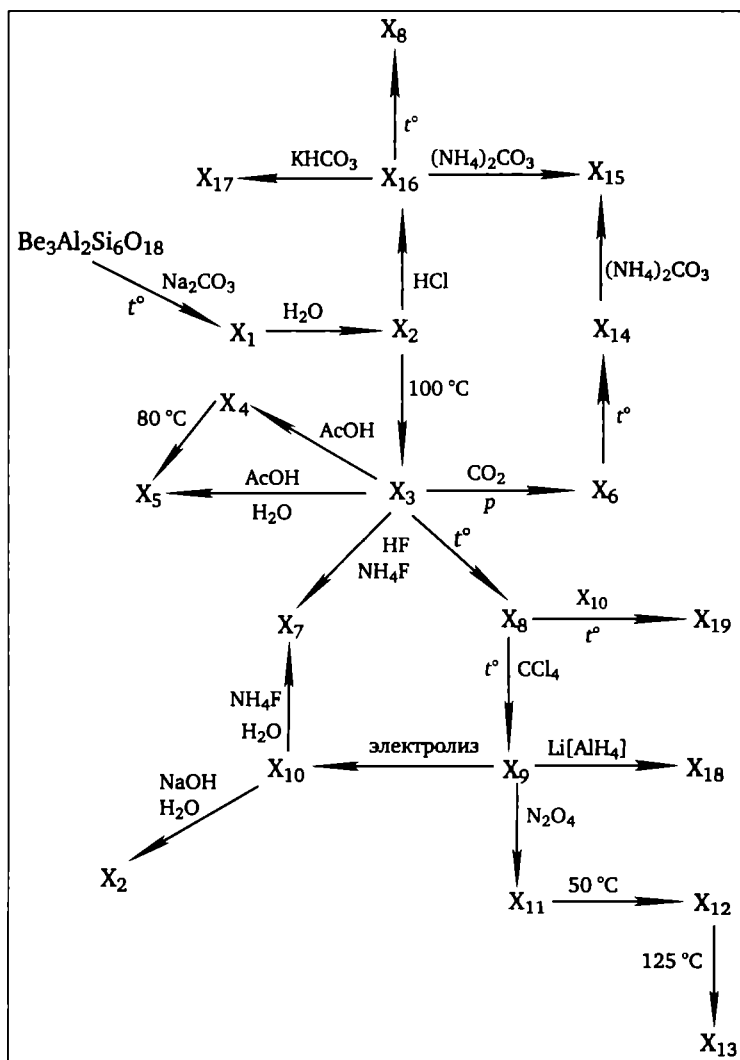
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2006, 1-й тур, задача 1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2022, 1-й тур, задача 5.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2011, 2-й тур, НХ-1.

Задачи других олимпиад

- ☐ Олимпиада школы ЦПМ, 2023–2024, 9-3.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2023, ЗЭ, 2-й тур, 10-1.

10.5. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!

Цепочка 1. Бериллий

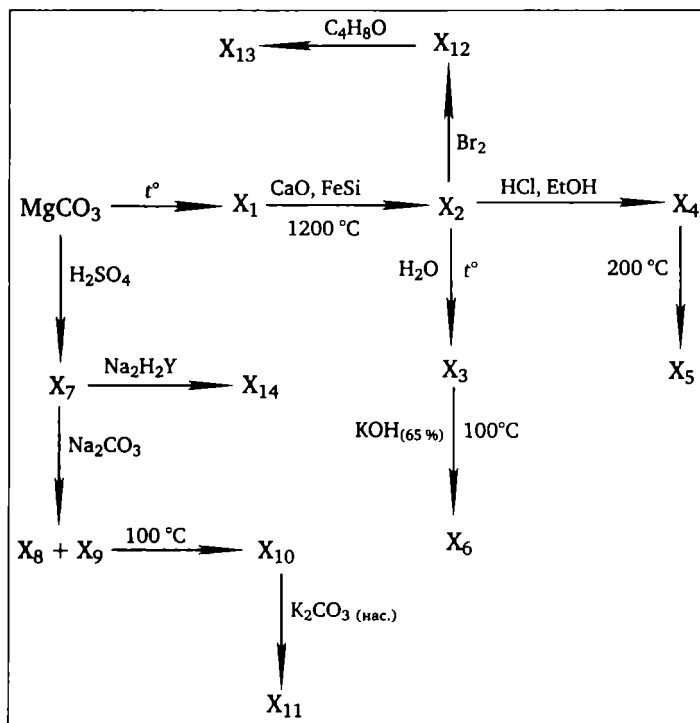


Сокращение: $\text{AcOH} \equiv \text{CH}_3\text{COOH}$.

Вещество	Дополнительные данные
X_1	Средняя соль, содержащая бериллий в анионе
$\text{X}_2, \text{X}_7, \text{X}_{11}, \text{X}_{15}$	Бериллий – центральный атом комплексного аниона с $\text{KЧ} = 4$

Вещество	Дополнительные данные
X_5	$\omega(\text{Be}) = 8,87\%$
X_6, X_{16}	Кристаллогидраты, в которых количество кристаллизационной воды соответствует наиболее распространённому КЧ бериллия
X_{11}	$\omega(\text{Be}) = 2,84, \%$
X_{13}	Вещество изоструктурно соединению X_5
X_{14}	Нагревание X_{14} до 200°C приводит к двум газообразным продуктам в соотношении 1 : 1
X_{17}	Анион изоструктурен веществу X_5
X_{19}	Бериллий проявляет необычную для него степень окисления

Цепочка 2. Магний

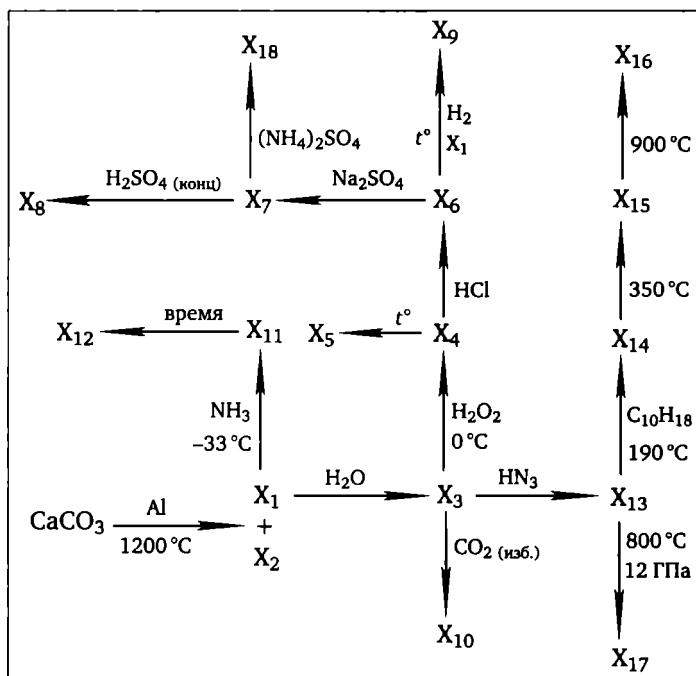


Сокращения: $\text{EtOH} \equiv \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \equiv \text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \equiv \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$.

Вещество	Дополнительные данные
X_4	Вещество является кристаллосольватом, $\omega(\text{Mg}) = 6,54\%$
$X_6, X_{11}, X_{13}, X_{14}$	Комплексные соединения

Вещество	Дополнительные данные
X_8	Является основной солью, $\omega(\text{Mg}) = 31,23 \%$
X_{13}	Наиболее термодинамически стабильный геометрический изомер с нулевым дипольным моментом, $\omega(\text{Mg}) = 5,143 \%$
X_{14}	Реакция образования X_{14} используется в количественном анализе, в ней реагенты соотносятся один к одному

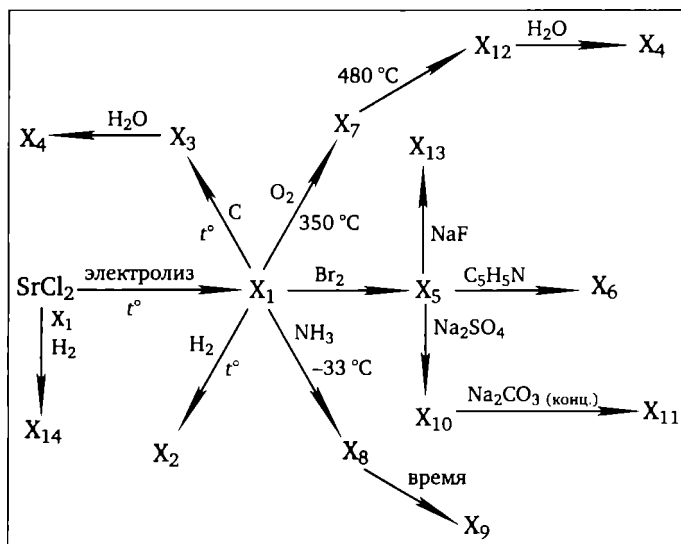
Цепочка 3. Кальций



Вещество	Дополнительные данные
X_2	Вещество имеет структуру шпинели
X_4	Является кристаллогидратом, $\omega(\text{Ca}) = 18,54 \%$
X_7	Используется в медицине при переломах
X_8	Комплексная кислота, $\omega(\text{Ca}) = 17,11 \%$
X_9	$\omega(\text{Ca}) = 52,36 \%$
X_{11}	$\omega(\text{Ca}) = 28,17 \%$
X_{12}	Потеря массы при образовании из X_{11} составляет 49,30 %

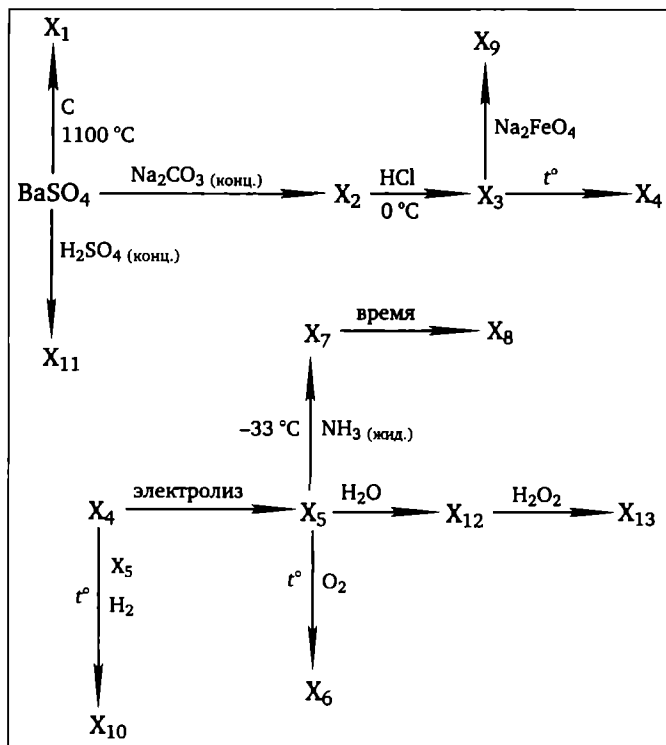
Вещество	Дополнительные данные
X_1 – X_7	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_{14}	$\chi(\text{Ca}) = 42,86 \%$
X_{15}	Все элементы в составе данного соединения находятся в «классических» степенях окисления
X_{16}	$\omega(\text{Ca}) = 85,13 \%$
X_{17}	Имеет зеркальные индексы в сравнении с X_{16}
X_{18}	Является комплексной солью, $KЧ(\text{Ca}) = 4$

Цепочка 4. Стронций



Вещество	Дополнительные данные
X_3	При реакции X_3 с водой образуется газ, использующийся для получения наиболее высокотемпературного пламени
X_6	Наиболее термодинамически стабильный геометрический изомер с нулевым дипольным моментом, $\omega(\text{Sr}) = 13,63 \%$
X_8	$\omega(\text{Sr}) = 46,16 \%$
X_9	Потеря массы при образовании из X_8 составляет $36,95 \%$
X_{12}	При реакции X_{12} с водой образуется единственный продукт X_4
X_{14}	$\omega(\text{Sr}) = 70,62 \%$

Цепочка 5. Барий



Вещество	Дополнительные данные
$\text{X}_2, \text{X}_3, \text{X}_9, \text{X}_{13}$	Реакции образования этих веществ — классические реакции ионного обмена
X_3	Является кристаллогидратом, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 14,75\%$
X_7	$\omega(\text{Ba}) = 57,34\%$
X_8	При образовании из X_7 потеря массы составляет 29,28 %
X_{10}	$\omega(\text{Ba}) = 79,02\%$
X_{11}	Является комплексной кислотой, $\text{KЧ}(\text{Ba}) = 4$
X_{13}	$\omega(\text{Ba}) = 43,81\%$

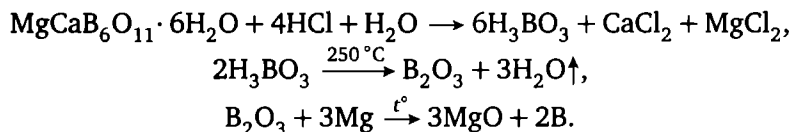
Элементы 13-й группы

11.1. Химия соединений бора

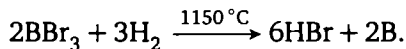
Получение бора

1. Основные минералы — бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гидроборацит $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. В основном используются химические методы получения.

(а) Методы получения аморфного бора:

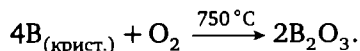


(б) Методы получения кристаллического бора:

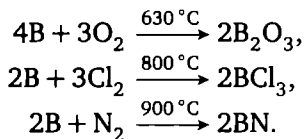


Свойства простого вещества

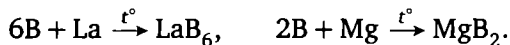
1. Простое вещество существует в виде двух модификаций — кристаллической и аморфной.
2. Кристаллический бор химически инертен. Не реагирует с кислотами, щелочами и водой при н. у., окисляется самыми активными неметаллами в жёстких условиях:



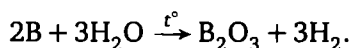
3. Аморфный бор при повышенной температуре окисляется активными неметаллами:



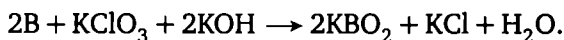
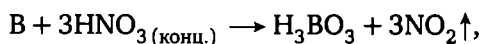
4. При температурах выше 1000°C аморфный бор взаимодействует со многими металлами с образованием боридов разнообразного состава:



5. При температурах выше 1000°C аморфный бор способен вытеснять водород из перегретого водяного пара:



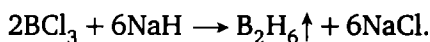
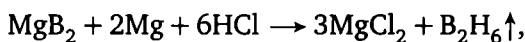
6. Аморфный бор окисляется в щелочных расплавах и кислотах-окислителях:



Водородные соединения бора — бораны

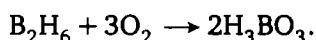
- Бор образует несколько рядов боргидридов: анионные клозо-кластеры $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, незаряженные нидо-кластеры B_nH_{n+4} и арашно-кластеры B_nH_{n+6} .
- Наиболее известен и изучен диборан B_2H_6 .

- (а) Не может быть получен прямым взаимодействием из простых веществ, используют различные косвенные методы:

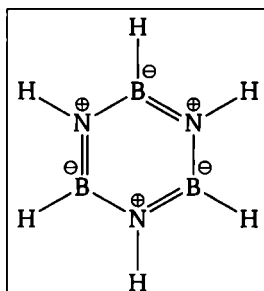
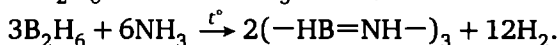
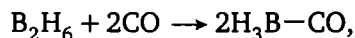
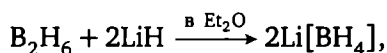


- (b) Вещество содержит в своём составе две трёхцентровые двухэлектронные связи.

- (c) Легко окисляется кислородом с образованием борной кислоты:

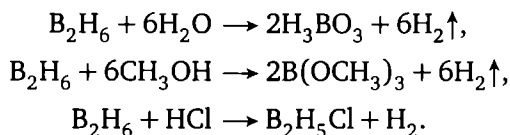


- (d) Проявляет свойства кислоты Льюиса, образуя комплексные соединения и аддукты:



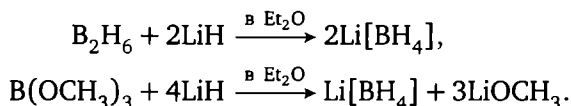
Боразол — неорганический аналог бензола

(е) Легко вступает в реакции гидролиза и нуклеофильного замещения:

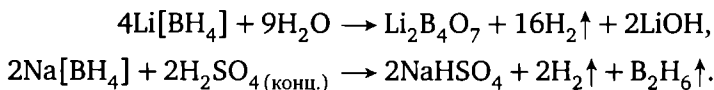


3. Известны комплексные гидриды бора — тетрагидридобораты, или боргидриды.

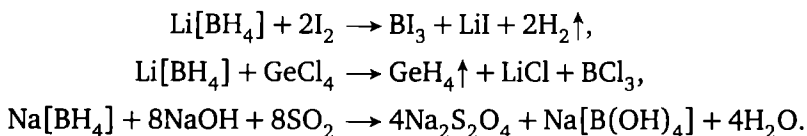
(а) Для получения тетрагидридоборатов обычно используют реакции соединений бора с ионными гидридами щелочных металлов:



(б) Боргидрид лития $\text{Li}[\text{BH}_4]$ нацело гидролизуется водой, в то время как водный раствор боргидрида натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$ устойчив. Последний разлагается концентрированной серной кислотой:

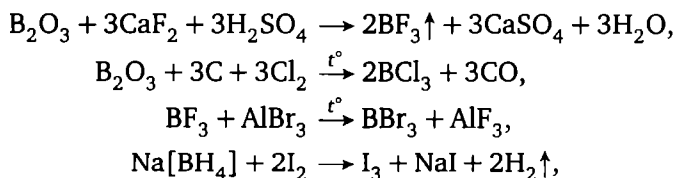


(с) Проявляют сильные восстановительные свойства:

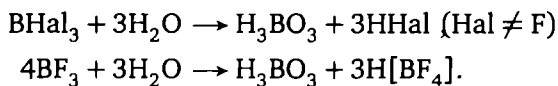


Галогениды бора

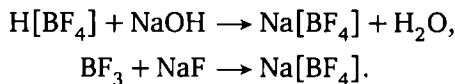
1. Галогениды бора обычно получают косвенными методами:



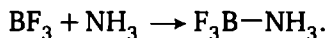
2. Галогениды бора нацело гидролизуются водой:



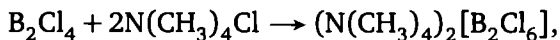
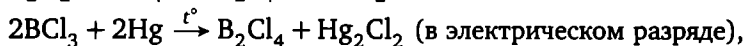
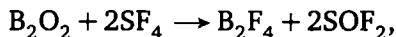
3. Тетрафторборная кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ — сильная комплексная кислота с $pK_a = 0,2$ при 25°C , известная только в растворах:



4. Трифторид бора является сильной кислотой Льюиса, образует аддукты с основаниями Льюиса:

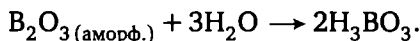
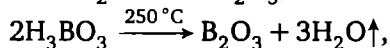
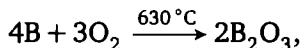


5. Известны низшие галогениды бора, например B_2Hal_4 , B_4Cl_4 :

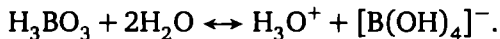
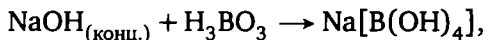
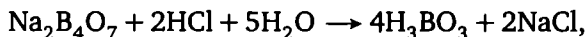


Кислородсодержащие соединения бора

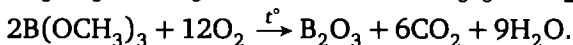
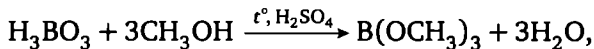
1. Высший оксид бора B_2O_3 — твёрдое вещество белого цвета, легко переходит в аморфное состояние. Образуется при взаимодействии простых веществ или термическом разложении борной кислоты. Аморфный оксид бора растворяется в воде:



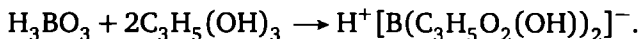
2. Ортоборная кислота H_3BO_3 — очень слабая одноосновная кислота с $pK_a = 9,2$ при 25°C , которая диссоциирует за счёт отрыва гидроксильной группы OH^- от молекулы воды с образованием H^+ в растворе:



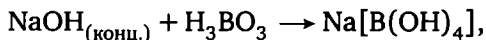
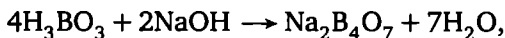
3. Эфиры борной кислоты образуются в ходе реакции этерификации и горят холодным зелёным пламенем:

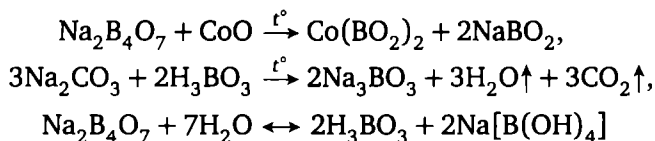


4. В присутствии многоатомных спиртов (глицерина, маннита) образует комплексные кислоты, обладающие более высокой силой:



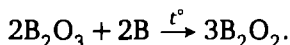
5. Известны различные бораты и олигобораты, однако в водных растворах устойчивы в основном тетрабораты:





(гидролиз с образованием буферного раствора с $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$ при 25°C).

6. Известен низший оксид бора B_2O_2 , в структуре которого присутствует ковалентная связь В—В:

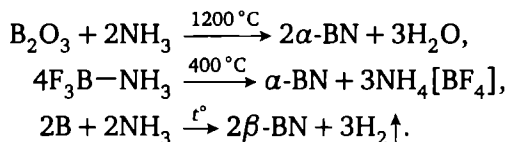


Соединения бора и азота

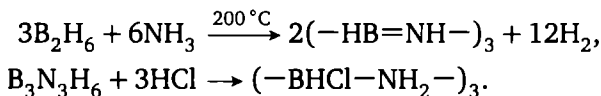
1. Нитрид бора BN.

(а) Имеет две кристаллические полиморфные модификации: α -BN со структурой графита и β -BN со структурой алмаза.

(б) Способы получения нитрида бора:



2. Боразол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ — неорганический аналог бензола C_6H_6 . В отличие от бензола, для него характерны реакции электрофильного присоединения:



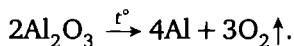
11.2. Химия соединений алюминия, галлия и индия

Получение простых веществ

1. Алюминий.

(а) Основные минералы — бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, корунд Al_2O_3 , криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(б) Используется электролитический метод получения — электролиз раствора оксида алюминия Al_2O_3 в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с графитовыми электродами:



2. Галлий и индий.

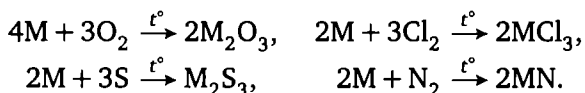
(а) Собственных значимых минералов галлий и индий не образуют.

(б) Их соединения выделяют из отходов производства цинка или алюминия.

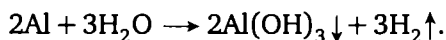
(с) Простые вещества получают электролизом водных растворов солей.

Свойства простых веществ

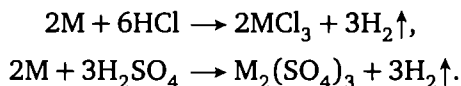
1. Взаимодействуют с активными неметаллами с образованием соединений в степени окисления +3:



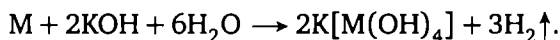
2. При удалении оксидной плёнки с поверхности алюминий растворяется в воде:



3. Растворяются в растворах кислот-неокислителей:

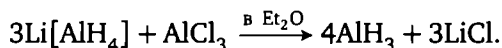


4. Алюминий пассивируется концентрированными азотной и серной кислотами на холоде.
5. Алюминий и галлий растворимы в водных растворах щелочей:

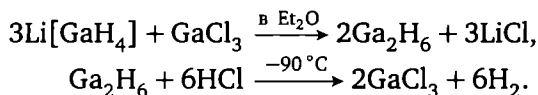


Соединения металлов с водородом

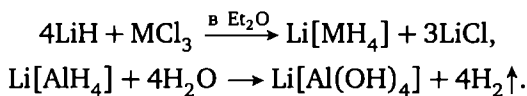
1. Алюминий образует полимерный гидрид AlH_3 :



2. Гидрид галлия Ga_2H_6 в газовой фазе построен аналогично диборану, в то время как в твёрдом гидриде галлия присутствуют олигомерные фрагменты $(GaH_3)_n$, где $n \leq 4$:

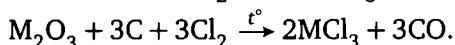
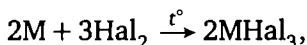


3. Гидрид индия InH_3 очень неустойчив.
4. Известны комплексные гидриды алюминия, галлия и индия $[MH_4]^-$, проявляющие сильные восстановительные свойства. Их стабильность понижается в ряду от алюминия к индию:

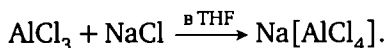


Галогениды алюминия, галлия и индия

1. Безводные тригалогениды синтезируют прямым взаимодействием или восстановительным хлорированием оксидов:



- В водных растворах тригалогениды металлов довольно сильно гидролизуются, причём сила гидролиза уменьшается в ряду от алюминия к галлию вследствие снижения поверхностной плотности заряда на атоме.
- В неводных средах тригалогениды металлов способны образовывать галогенидные комплексы:



- Для алюминия известны низшие галогениды состава AlHal , зафиксированные в газовой фазе и выделенные в твёрдом виде при температуре -196°C . При повышении температуры они легко диспропорционируют:



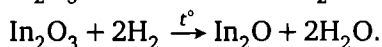
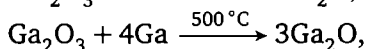
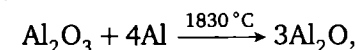
- Для галлия и индия известны низшие галогениды, за исключением фторидов. Они диспропорционируют при нагревании и являются сильными восстановителями:



- Для галлия и индия получены комплексные галогениды M_2Hal_4 состава $\text{M}^+[\text{MHal}_4]^-$, содержащие атомы металлов сразу в двух степенях окисления: +1 и +3.

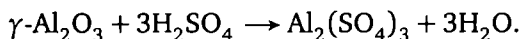
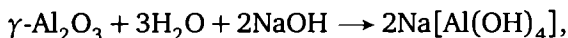
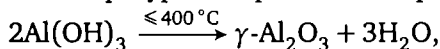
Кислородсодержащие соединения, алюминия галлия и индия

- Известны низшие оксиды металлов M_2O , лёгкость получения и устойчивость которых возрастает в ряду от алюминия к индию:

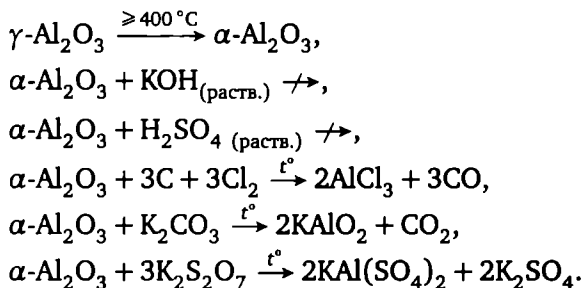


- Оксид алюминия Al_2O_3 имеет две основные полиморфные кристаллические модификации: корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

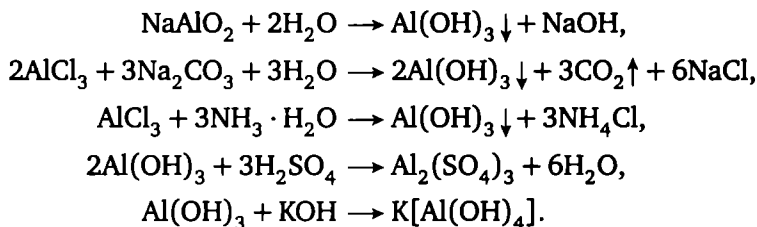
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется при термическом разложении гидроксида алюминия при невысоких температурах и проявляет амфотерные свойства:



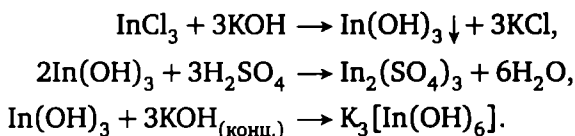
- Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется при высокотемпературном разложении гидроксида алюминия и является химически инертным при комнатной температуре:



3. Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реальности представляет собой гидратированный оксид $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — аморфное вещество белого цвета, проявляющее амфотерные свойства:

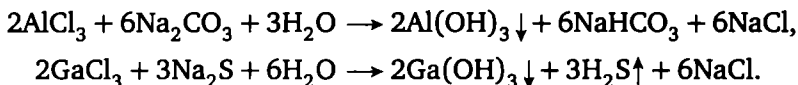


4. Оксид и гидроксид галлия по свойствам напоминают аналогичные соединения алюминия.
5. Гидроксид индия $\text{In}(\text{OH})_3$ — более сильное основание, чем соответствующие гидроксиды алюминия и галлия, растворяется лишь в концентрированном водном растворе щёлочи:

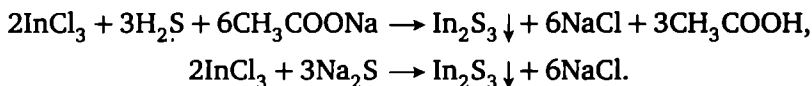


Соли алюминия, галлия и индия

1. Вследствие высокой поверхностной плотности заряда катионов соли алюминия и галлия сильно гидролизуются в водных растворах. Получить средние соли слабых кислот невозможно:



2. Из-за большего радиуса атома, а следовательно, и меньшей поверхностной плотности заряда катиона соли индия в водных растворах гидролизуются слабее. С помощью обменных реакций удаётся получить средний сульфид In_2S_3 жёлтого цвета:



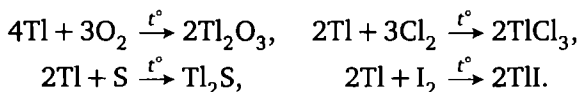
11.3. Химия соединений таллия

Получение таллия

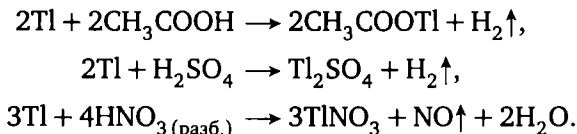
1. Своих значимых минералов, образующих крупные месторождения, таллий не имеет. Обычно сопутствует свинцу и другим тяжёлым металлам в сульфидных рудах.
2. Всего известно семь крайне редких минералов, содержащих таллий, например, лорандит TlAsS_2 , врбаит $\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$ и авиценнит Tl_2O_3 .
3. Простое вещество получают электролизом водных растворов солей.

Свойства простого вещества

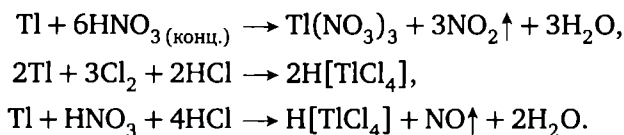
1. Взаимодействует с неметаллами, переходя в соединения в степенях окисления +1 или +3 (только с сильными окислителями):



2. Растворяясь в кислотах-неокислителях или разбавленных кислотах-окислителях, образует соли одновалентного таллия:

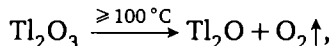


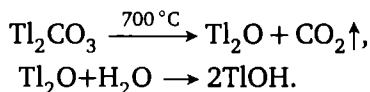
3. Под действием сильных окислителей превращается в соединения в степени окисления +3:



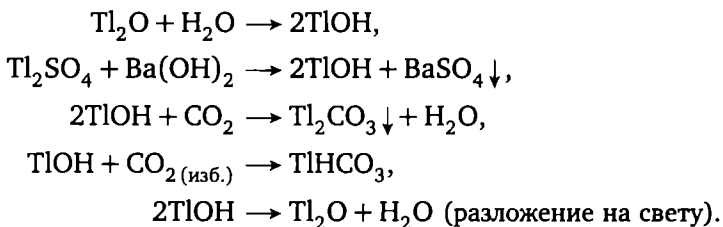
Соединения таллия в степени окисления +1

1. Вследствие эффекта инертной $6s^2$ -электронной пары наиболее устойчивой степенью окисления таллия является +1, соединения Tl^{+3} проявляют сильные окислительные свойства. Из-за близких радиусов катионов Tl^+ и Ag^+ соединения таллия в степени окисления +1 во многом напоминают аналогичные соединения серебра: AgCl , AgBr , AgI , AgN_3 , Ag_2S .
2. Оксид таллия Tl_2O представляет собой твёрдое вещество чёрного цвета, проявляющее основные свойства. Образуется при термическом разложении карбоната и гидроксида одновалентного таллия, а также его высшего оксида. Легко растворяется в воде:

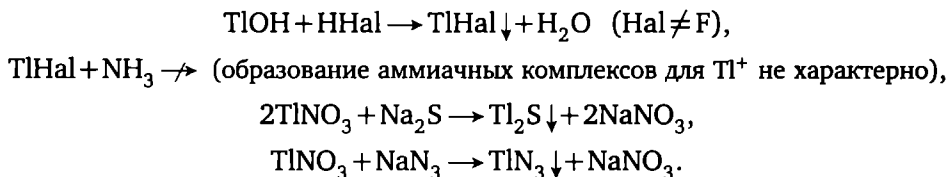




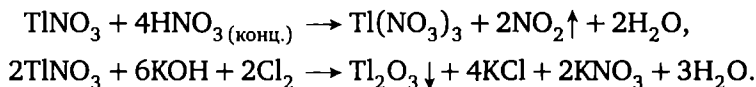
3. Гидроксид таллия TlOH представляет собой твёрдое вещество жёлтого цвета, являющееся сильным основанием и хорошо растворимое в воде:



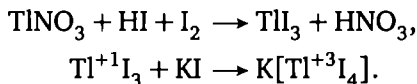
4. Галогениды таллия, за исключением фторида, а также азид и сульфид плохо растворяются в воде:



5. Соли одновалентного таллия могут быть окислены в кислой и щелочной средах до соединений в степени окисления +3:

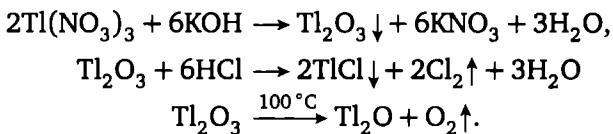


6. Получен трийодид одновалентного таллия Tl^+I_3^- :

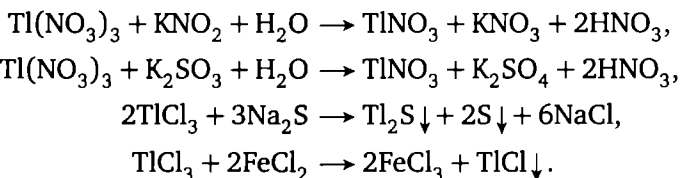


Соединения таллия в степени окисления +3

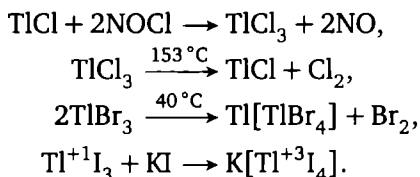
1. Вследствие эффекта инертной $6s^2$ -электронной пары наиболее устойчивой степенью окисления таллия является +1, соединения Tl^{+3} проявляют сильные окислительные свойства.
2. Оксид таллия Tl_2O_3 представляет собой неустойчивое твёрдое вещество тёмно-коричневого цвета, проявляющее сильные окислительные свойства и легко разлагающееся при нагревании:



3. Гидроксид таллия (III) $\text{Tl}(\text{OH})_3$ неизвестен, хотя из растворов оксид выделяется в составе гидрата переменного состава, содержащего приблизительно 0,5 молекул кристаллизационной воды.
4. Гидрид таллия TlH_3 и тетрагидроталлаты (III) щелочных металлов $\text{M}[\text{TlH}_4]$ известны, но очень неустойчивы.
5. Соли трёхвалентного таллия проявляют сильные окислительные свойства, чуть слабее дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде в стандартном состоянии:



6. Известны фторид, хлорид, бромид и иодидные комплексы таллия в степени окисления +3. Хлорид и бромид легко разлагаются при нагревании:



11.4. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, МЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, МЭ, 11-1.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2010–2011, ЗЭ, 10-3.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 10-4.
- ☐ МОШ, 2009–2010, ЗЭ, 11-5.
- ☐ МОШ, 2012–2013, ЗЭ, 11-6.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 11-6.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 11-2.

Региональный и заключительный этапы Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2015–2016, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, РЭ, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 1-й тур, 9-6.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 1-й тур, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2007–2008, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 2-й тур, задача 1.
- ☐ ВсОШ, 2008–2009, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2008–2009, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 2-й тур, НХ-5.

Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2005, 1-й тур, задача 5.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2007, 1-й тур, задача 8.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2015, 1-й тур, задача 1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2003, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2013, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2016, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2017, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2020, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2023, 2-й тур, НХ-1.

Авторские задачи

- ☐ **Задача 1.**

Достаточно активный серебристый тяжёлый металл X относится к группе редких и рассеянных элементов. В настоящее время известно всего 7

минералов, содержащих данный элемент, среди которых лорандит $XAsS_2$, содержащий 18,674 % серы по массе, и врбаит $X_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$, в котором массовая доля ртути составляет 20,726 %.

1. Установите формулы минералов лорандита и врбаита, ответ подтвердите расчётом.
2. Укажите степени окисления, проявляемые элементом X в химических соединениях, выберите наиболее устойчивую из них. Ответ обоснуйте.

При сгорании простого вещества в атмосфере хлора образуется соединение A (реакция 1), которое уже при $80^\circ C$ разлагается с потерей массы 11,409 %, переходя в вещество B (реакция 2), выдерживающее нагревание лишь до $180^\circ C$. При более высоких температурах B превращается в C (реакция 3), содержащее элемент X в его наиболее устойчивой степени окисления.

Юный химик Колбочкин очень заинтересовался данным превращением и решил синтезировать соединение D , которое, по его мнению, должно являться полным химическим аналогом A , однако иметь в своём составе другой галоген.

Для своего эксперимента молодой учёный взял образец металла X и растворил его в уксусной кислоте, получив бесцветный раствор соединения E (реакция 4), при добавлении к которому избытка иодида калия образуется плохо растворимое в воде бинарное соединение F (реакция 5). При упаривании раствора, содержащего суспензию из вещества F и молекулярного иода в концентрированной иодоводородной кислоте, образовалось соединение D' (реакция 6), которое по брутто-формуле совпадает с соединением D , но содержит в себе принципиально другие ионы.

3. Как вы думаете, удастся ли химику Колбочкину осуществить задуманное?
4. Какие ионы входят в состав соединения D' ?
5. Установите состав соединений A – F , D' .
6. Напишите уравнения реакций 1–6.

11.5. Решение задач

□ Задача 1.

Для установления состава минералов лорандита и врбаита запишем систему из двух уравнений, содержащих массовые доли элементов в указанных соединениях, из которой найдём неизвестные X и z :

$$\begin{cases} \frac{32,066 \cdot z}{X + 74,922 + 32,066 \cdot z} = 0,18674, \\ \frac{200,59 \cdot 3}{X \cdot 4 + 200,59 \cdot 3 + 121,76 \cdot z + 74,922 \cdot 8 + 32,066 \cdot 20} = 0,20726; \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,18674 \cdot X - 26,078 \cdot z + 13,9909 = 0, \\ 0,82094 \cdot X + 25,23598 \cdot z - 219,9005 = 0; \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X = 204,369, \\ z = 2. \end{cases}$$

Данной молярной массе соответствует таллий Tl, поэтому формулы двух указанных выше минералов можно записать в следующем виде: лорандит TlAsS_2 и врбаит $\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$.

Элемент таллий относится к 13-й группе Периодической системы химических элементов и в соединениях проявляет две степени окисления: +1 и +3, наиболее устойчивой из которых является +1 вследствие эффекта инертной $6s^2$ -пары.

При сгорании таллия в атмосфере хлора образуется не самое устойчивое соединение А, что можно понять из его температуры разложения, поэтому скорее всего оно является хлоридом трёхвалентного таллия: А — TlCl_3 .

Исходя из потери массы можно определить, что при нагревании от молекулы TlCl_3 отщепляется 1 атом хлора, превращая её в вещество В с простейшей формулой TlCl_2 , однако, как ранее упоминалось, таллий образует соединения только в степенях окисления +1 и +3, поэтому удвоим данную формулу и запишем искомое вещество в виде анионного хлоридного комплекса таллия (III) с таллием (I) в качестве катиона: В — $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$.

При нагревании до 180°C вещество В отщепляет ещё 2 атома хлора, превращаясь в хлорид одновалентного таллия: С — TlCl .

В качестве аналога D соединения А химик Колбочкин рассматривал иодид таллия (III) D — TlI_3 , который, однако, не существует в силу высокой окислительной активности трёхвалентного таллия.

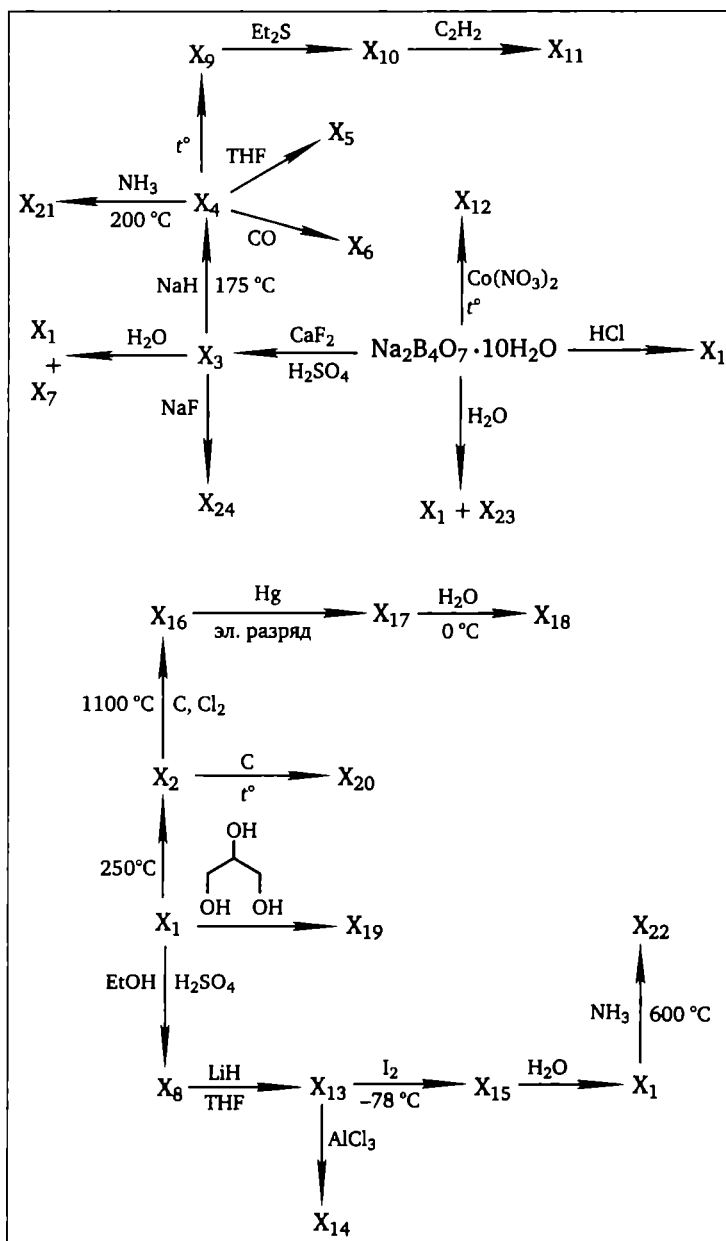
При растворении металла в уксусной кислоте образуется ацетат таллия (I) E — CH_3COOTl , добавление к которому избытка иодида калия приводит к малорастворимому иодиду F — TlI . Упаривание суспензий иодидов металлов и иода из концентрированной HI является классическим методом получения полииодидов щелочных металлов, например цезия, поэтому здесь можно предположить протекание аналогичной реакции, приводящей к D' — $\text{Tl}(\text{I}_3)$, который действительно имеет такую же брутто-формулу, как и гипотетическое вещество D, но содержит абсолютно другие ионы — Tl^+ и I_3^- .

Уравнения реакций:

- 1) $2\text{Tl} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{TlCl}_3$;
- 2) $2\text{TlCl}_3 \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{Tl}[\text{TlCl}_4] + \text{Cl}_2 \uparrow$;
- 3) $\text{Tl}[\text{TlCl}_4] \xrightarrow{180^\circ\text{C}} 2\text{TlCl} + \text{Cl}_2 \uparrow$;
- 4) $2\text{Tl} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOTl} + \text{H}_2 \uparrow$;
- 5) $\text{CH}_3\text{COOTl} + \text{KI} \rightarrow \text{TlI} \downarrow + \text{CH}_3\text{COOK}$;
- 6) $\text{TlI} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{HI}(\text{конц.})} \text{Tl}(\text{I}_3)$.

11.6. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!

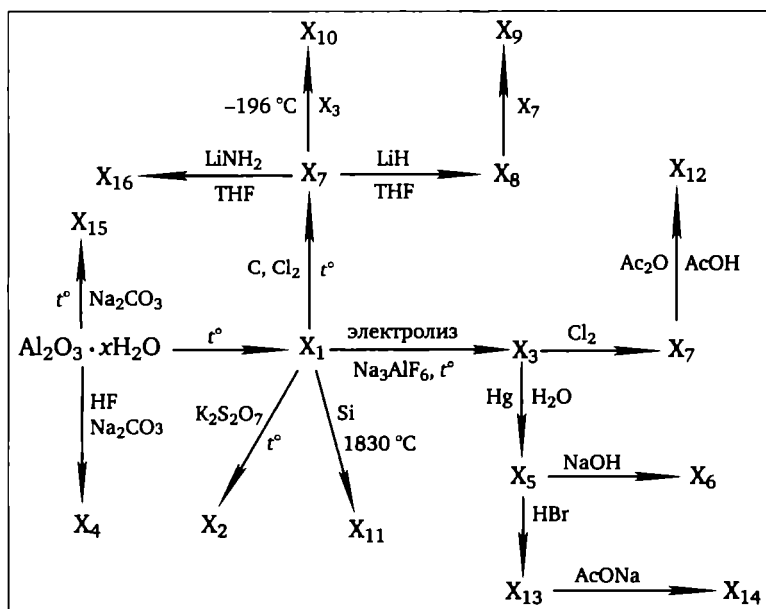
Цепочка 1. Бор



Сокращения: $EtOH \equiv C_2H_5OH$, $THF \equiv C_4H_8O$, $Et_2S \equiv (C_2H_5)_2S$.

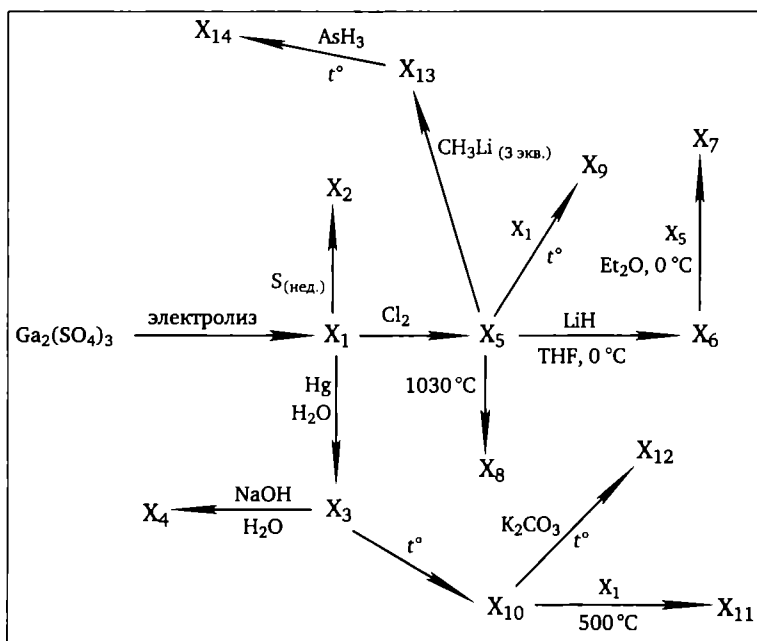
Вещество	Дополнительные данные
$X_2, X_3, X_4, X_9, X_{15}, X_{16}, X_{17}, X_{22}$	Бинарные соединения
X_5, X_6, X_{21}	Реакции образования X_5, X_6, X_{21} — реакции соединения, причём во всех трёх реакциях добавляемый реагент и X_4 соотносятся как 2 : 1
X_7, X_{19}	Сильные одноосновные кислоты с разными комплексными анионами
X_9	$\omega(B) = 88,45 \%$
X_{10}	$\omega(B) = 35,96 \%$
X_{11}	$\omega(B) = 74,96 \%$
X_{13}, X_{14}	Содержат один и тот же комплексный анион с максимальной массовой долей бора
X_{14}	Превращение X_{13} в X_{14} — классическая реакция ионного обмена
X_{17}, X_{18}	Бор находится в необычной для себя степени окисления +2
X_{22}	Изоэлектронно углероду
X_{23}	$\omega(B) = 10,62 \%$

Цепочка 2. Алюминий

Сокращения: $Ac \equiv CH_3CO$, $THF \equiv C_4H_8O$.

Вещество	Дополнительные данные
X_2	В медицине применяется как средство от гипергидроза и называется «жжённые квасцы»
X_4	Используется в промышленном процессе получения алюминия
X_{10}, X_{11}	Алюминий находится в необычной для себя степени окисления +1
X_{14}	Монооксосолевого комплексного строения, содержащий три молекулы координированной воды, $\omega(\text{Al}) = 14,34\%$
X_{15}	Двойной оксид, $\omega(\text{Al}) = 50,15\%$
X_{16}	Комплексная соль, строение которой напоминает X_6 , $\omega(\text{Al}) = 27,53\%$

Цепочка 3. Галлий

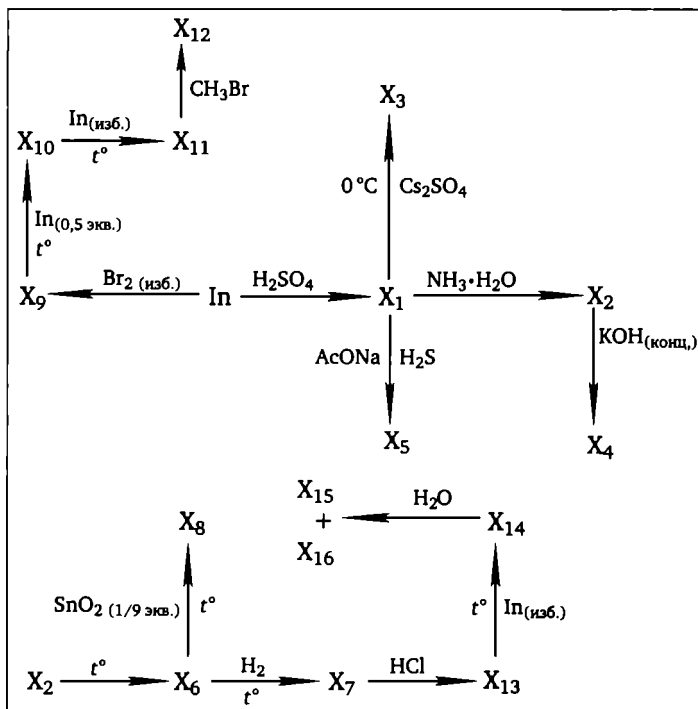


Сокращения: $\text{THF} \equiv \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{Et}_2\text{O} \equiv (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Вещество	Дополнительные данные
X_2, X_9, X_{14}	Мольные доли всех элементов в соединении равны
X_4	$\omega(\text{Ga}) = 35,43\%$
X_6	Комплексная соль, разлагающаяся при контакте с воздухом или водой
X_7	Летучее неустойчивое соединение. Существует в виде димера

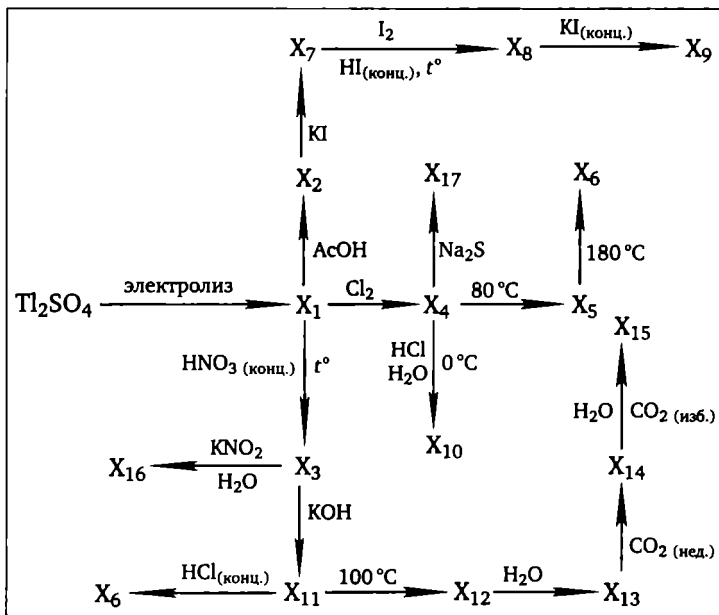
Вещество	Дополнительные данные
X_8	Комплексная соль, КЧ центрального атома в анионе равно 4, $\omega(\text{Ga}) = 49,58 \%$
X_{11}	$\chi(\text{Ga}) = 66,67 \%$

Цепочка 4. Индий

Сокращение: $\text{AcONa} \equiv \text{CH}_3\text{COONa}$.

Вещество	Дополнительные данные
X_3	Вещество кристаллизуется в структурном типе квасцов
X_4	$\text{КЧ}(\text{In}) = 6$
X_7, X_{11}, X_{14}	Все атомы индия находятся в одной и той же степени окисления
X_{10}	Комплексная соль, содержащая атомы индия в разных степенях окисления, $\omega(\text{In}) = 41,81 \%$
X_{12}	$\chi(\text{In}) = 14,29 \%$
X_{15}	$\omega(\text{In}) = \chi(\text{In})$
X_{16}	$\omega(\text{In}) = 56,64 \%$

Цепочка 5. Таллий

Сокращение: $\text{AcOH} \equiv \text{CH}_3\text{COOH}$.

Вещество	Дополнительные данные
$\text{X}_5, \text{X}_9, \text{X}_{10}$	Комплексные вещества, имеющие схожие химические формулы
X_5	$\omega(\text{Tl}) = 74,24 \%$
X_{10}	Кристаллогидрат, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 13,47 \%$
$\text{X}_{12}, \text{X}_{17}$	$\chi(\text{Tl}) = 66,67 \%$
X_{13}	Хорошо растворимое в воде едкое вещество
X_{16}	$\omega(\text{Tl}) = 76,72 \%$

Глава 12

Элементы 14-й группы

12.1. Химия соединений углерода

Получение углерода

1. Основные природные источники углерода — уголь, графит, алмаз, нефть, природный газ.
2. Как правило, углерод добывают в чистом виде.

Аллотропные модификации углерода

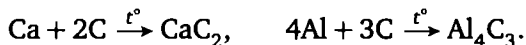
1. **Алмаз** представляет собой прозрачные кристаллы, не проводящие электрический ток и являющиеся самым твёрдым веществом по шкале Мооса. Вещество термодинамически нестабильно, при нагревании выше 1800 К медленно переходит в графит.
2. **Графит** представляет собой чёрное мягкое вещество слоистого строения, проводящее электрический ток. Является термодинамически стабильной модификацией углерода.
3. **Фуллерен** представляет собой умеренно твёрдые чёрные кристаллы.
4. **Углеродные нанотрубки** представляют собой полую цилиндрическую структуру, состоящую из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей.
5. **Графен** представляет собой монослой графита.
6. **Карбин** представляет собой цепочку из атомов углерода, соединённых двойными или чередующимися одинарными и тройными связями.

Свойства простого вещества

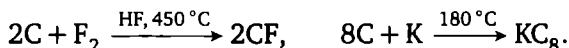
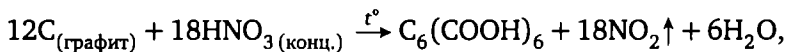
1. Из неметаллов углерод при повышенной температуре взаимодействует только с кислородом и фтором:



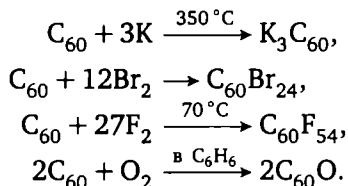
2. Алмаз и аморфный уголь взаимодействуют с металлами с образованием карбидов:



3. Графит окисляется концентрированной азотной кислотой и образует интеркалированные соединения (соединения включения молекул между слоями графита):

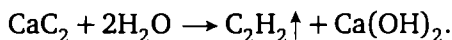
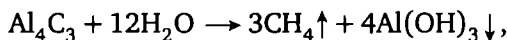


4. Фуллерен образует фуллерениды металлов, взаимодействует с галогенами и кислородом с образованием производных фуллерена:



Соединения углерода и водорода

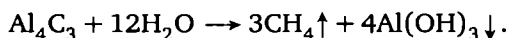
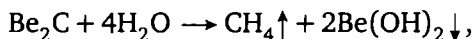
- Известно большое количество бинарных соединений углерода и водорода, более подробно их изучает отдельная область химии элементов — органическая химия.
- Входят в состав нефти, природного газа.
- В лаборатории простейшие представители обычно получают гидролизом карбидов:



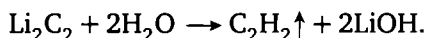
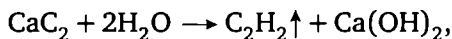
Основные типы карбидов

- Активные металлы образуют ионные карбиды, которые нацело гидролизуются водой. Выделяют несколько основных групп ионных карбидов.

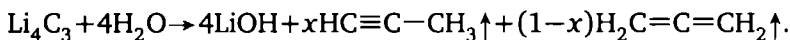
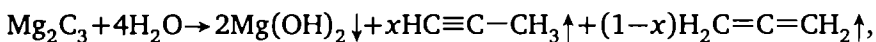
(а) **Метаниды** при гидролизе образуют метан CH_4 :



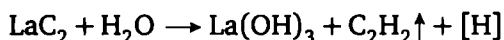
(б) **Ацетилениды** при гидролизе образуют ацетилен C_2H_2 :



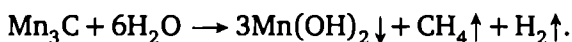
(с) **Пропилениды** при гидролизе образуют смесь двух изомеров состава C_3H_4 — пропина и пропадиена:



- (d) Прочие карбиды при гидролизе образуют смесь разнообразных газообразных продуктов:



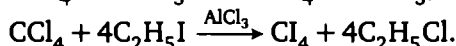
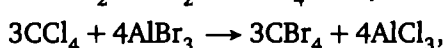
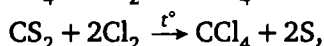
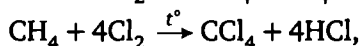
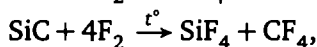
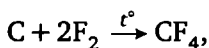
— помимо ацетилена, образуются водород H_2 и сложная смесь углеводородов вплоть до C_6H_{10} , основными компонентами которой являются этилен C_2H_4 и этан C_2H_6 ;



2. Химически инертные ковалентные карбиды образуют ранние переходные металлы, кремний и бор: TiC , ZrC , WC , SiC , B_4C .

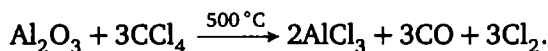
Галогениды углерода

1. Все галогениды углерода, за исключением CF_4 , не могут быть получены прямым синтезом:

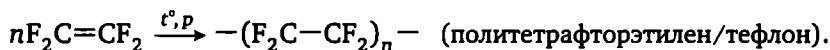
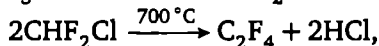
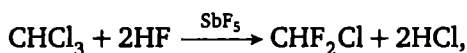
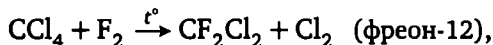


2. Галогениды углерода обладают низкой реакционной способностью, не реагируют с водой и не растворяются в ней.

3. Тетрахлорид углерода CCl_4 используется как хлорирующий агент:

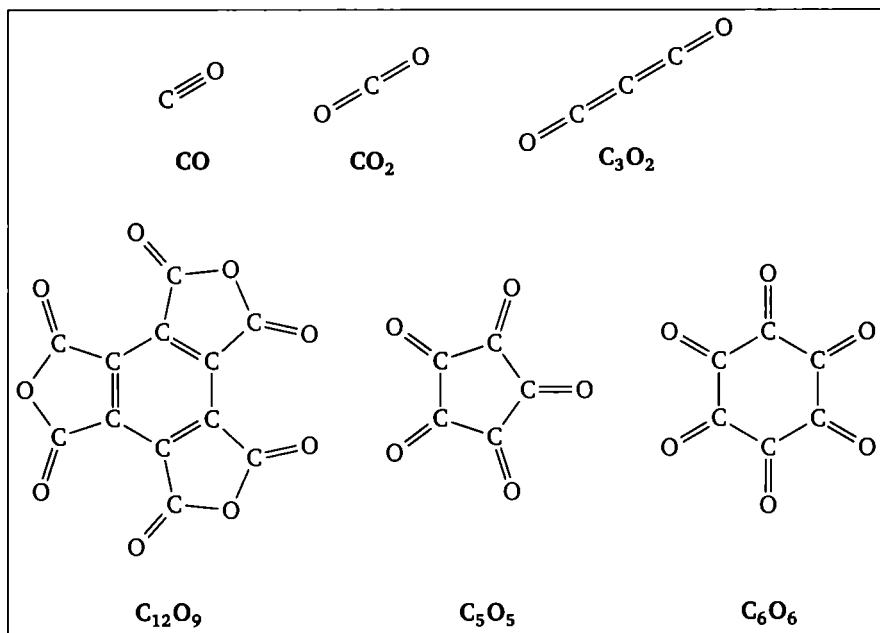


4. Известны смешанные галогениды и тетрафтороэтилен C_2F_4 :



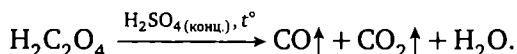
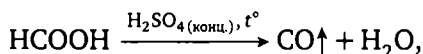
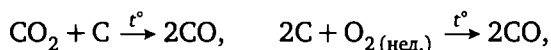
Соединения углерода и кислорода

1. Известно большое количество оксидов углерода — CO , CO_2 , C_3O_2 , C_{12}O_9 , C_5O_5 , C_6O_6 , C_{60}O и другие, однако важное значение играют лишь несколько:

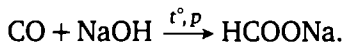


2. Монооксид углерода CO — угарный газ.

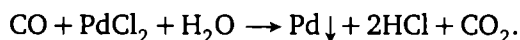
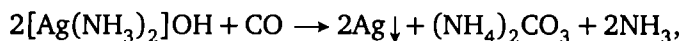
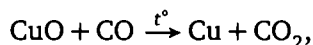
- (а) Основные методы получения состоят во взаимодействии углерода с кислородом или диоксидом и в обезвоживании щавелевой и муравьиной кислот:



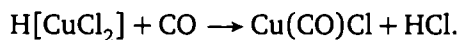
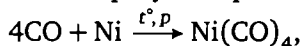
- (б) Бесцветный газ, практически не растворяется в воде, кислотах и щелочах при н. у., но взаимодействует с расплавами щелочей:



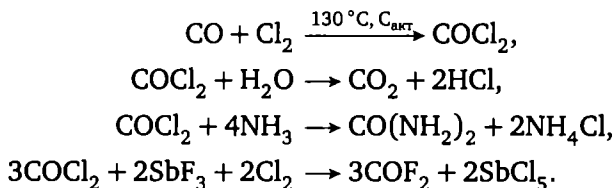
- (с) Проявляет восстановительные свойства, восстанавливая тяжёлые металлы из их оксидов и солей:



- (д) С переходными металлами образует карбонильные комплексы:

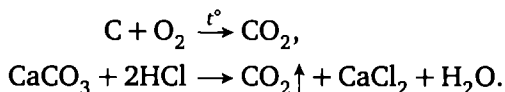


(е) Известны карбонилгалогениды и их производные:



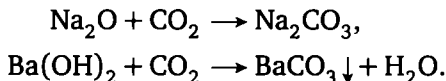
3. Диоксид углерода CO_2 — углекислый газ:

(а) Основные методы получения заключаются в окислении простого вещества или разложении карбонатов кислотами:

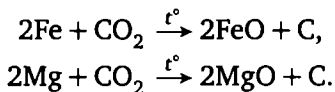


(б) При нормальных условиях — бесцветный газ, плохо растворим в воде, не поддерживает горение, ниже -78°C переходит в твёрдое вещество (сухой лёд).

(с) Проявляет слабые кислотные свойства:



(д) При повышенной температуре может проявлять окислительные свойства:

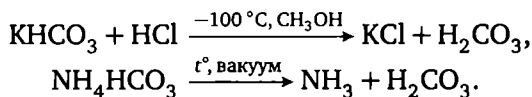


4. Угольная кислота H_2CO_3 , её соли, карбонаты и гидрокарбонаты.

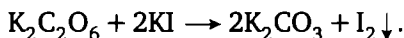
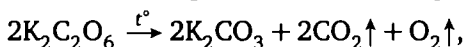
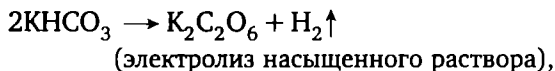
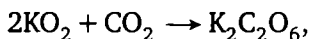
(а) Угольная кислота в водных растворах представляет собой слабую двухосновную кислоту с $pK_{a_1} = 6,35$; $pK_{a_2} = 10,32$ при 25°C , устойчивую в водных разбавленных растворах вследствие высокой растворимости оксида углерода.

(б) В концентрированных водных растворах угольная кислота быстро распадается на воду и диоксид углерода вследствие невысокого энергетического барьера реакции разложения $E_a = 23$ кДж/моль.

(с) В неводной среде может быть выделена в виде индивидуального вещества из-за куда более высокого энергетического барьера реакции разложения $E_a = 44$ кДж/моль:

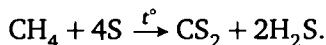


- (d) Известен пероксодикарбонат калия $K_2C_2O_6$, образующийся при взаимодействии диоксида углерода с пероксидом калия или электролизе насыщенного водного раствора карбоната калия. Он легко разлагается при нагревании и является мощным окислителем:

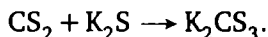
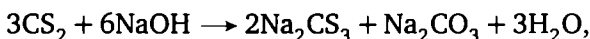


Соединения углерода с серой и азотом

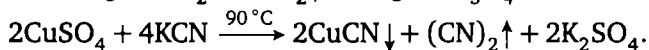
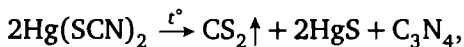
1. Дисульфид углерода CS_2 образуется при взаимодействии метана и серы, используется как растворитель:



2. Дисульфид углерода относится к кислотным сульфидам — взаимодействует с сульфидами и гидроксидами активных металлов с образованием тиосолей:



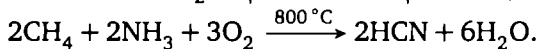
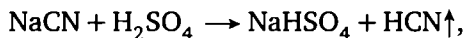
3. Углерод образует жёлтый инертный нитрид C_3N_4 и бесцветный газ дициан $(CN)_2$, подробнее о котором можно узнать в следующем разделе:



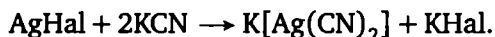
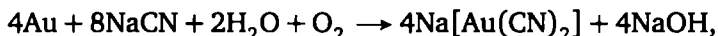
Псевдогалогениды и псевдогалогены

1. Псевдогалогенами называют молекулы, по свойствам напоминающие галогены, но не содержащие их атомов в своём составе. Классическими примерами являются дициан $(CN)_2$ и малоустойчивый диородан $(SCN)_2$.
2. Образуемые псевдогалогенами анионы называются псевдогалогенидами. К ним относят цианид CN^- , тиоцианат SCN^- , селеноцианат $SeCN^-$, цианат OCN^- .
3. Циановодород (синильная кислота) HCN и его соли — цианиды.

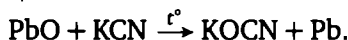
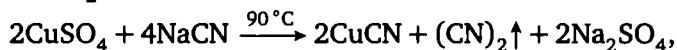
- (а) Циановодород образуется в ходе обменных реакций и при окислении смеси метана и аммиака:



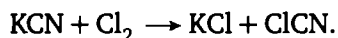
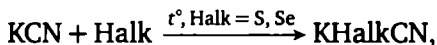
- (b) Циановодород является слабой одноосновной кислотой с $pK_a = 9,30$ при 25°C .
- (c) Цианиды образуют очень устойчивые комплексы с переходными металлами, благодаря чему способны растворять даже золото, серебро и галогениды серебра:



- (d) Цианид-ион проявляет восстановительные свойства, частично напоминая иодид-ион. При этом слабые окислители переводят его в дициан $(\text{CN})_2$, а сильные — в цианат OCN^- :

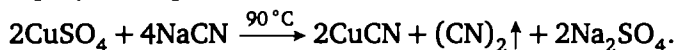


- (e) Под действием серы, селена и хлора цианиды превращаются в тиоцианаты SCN^- , селеноцианаты SeCN^- и хлорциан ClCN соответственно:

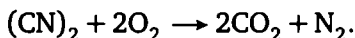


4. Дициан $(\text{CN})_2$.

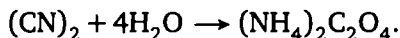
- (a) Дициан образуется при мягком окислении цианид-ионов:



- (b) Сгорает розовым пламенем с выделением большого количества тепла:



- (c) В водных растворах медленно гидролизует, превращаясь в оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:

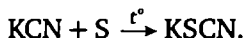


- (d) Аналогично хлору диспропорционирует в щелочах на цианид и цианат:



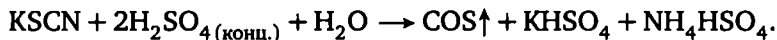
5. Тиоцианаты (роданиды) SCN^- .

- (a) Образуются при взаимодействии цианидов с серой:

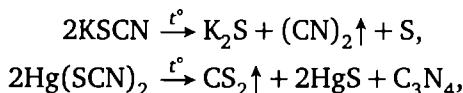


- (b) В водных растворах практически не гидролизуются, поскольку являются солями сильной тиоциановой кислоты с $pK_a = 0,5$ при 25°C .

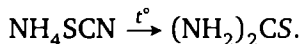
- (c) Разрушаются под действием концентрированной серной кислоты:



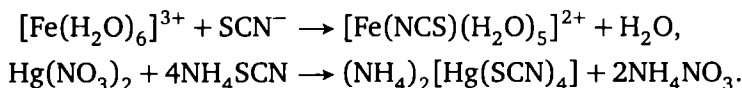
(d) Тиоцианаты разлагаются при нагревании:



(e) Тиоцианат аммония в расплаве изомеризуется в тиомочевину:



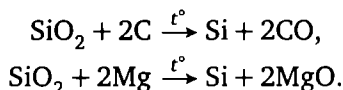
(f) Тиоцианат-анион образует комплексные соединения, при этом может координировать как атомом азота (к жёстким центрам — Cr^{3+} , Fe^{3+}), так и атомом серы (к мягким центрам — Hg^{2+}):



12.2. Химия соединений кремния

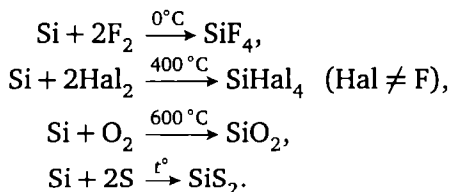
Получение кремния

1. Основные источники — песок, кремнезём и различные силикаты.
2. Используются в основном химические методы получения, основанные на восстановлении оксида с помощью угля или металлического магния:

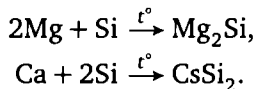


Свойства простого вещества

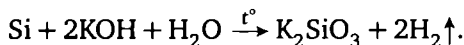
1. Кремний имеет большую реакционную способность, чем углерод, реагируя с большим количеством неметаллов:



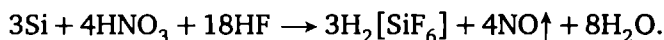
2. Реагирует с металлами с образованием силицидов различного состава:



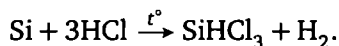
3. Не растворяется в водных растворах кислот-неокислителей и кислот-окислителей.
4. Растворяется в водных растворах щелочей при небольшом нагревании:



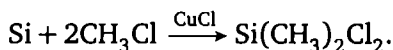
5. Кремний окисляется в присутствии фторид-ионов за счёт комплексообразования:



6. Взаимодействует с сухим хлороводородом с образованием силикохлороформа SiHCl_3 :



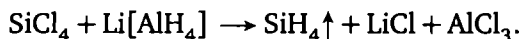
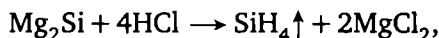
7. В присутствии хлорида меди (I) CuCl при нагревании взаимодействует с хлорметаном CH_3Cl с образованием диметилдихлорсилана $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ — основного вещества для получения различных полисилоксанов (силиконов):



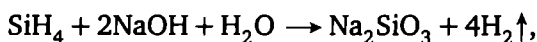
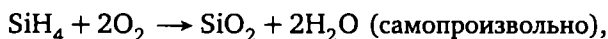
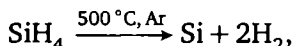
Соединения кремния и водорода

1. Наиболее устойчив и хорошо изучен силан SiH_4 , представляющий собой бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе.

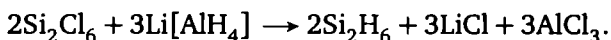
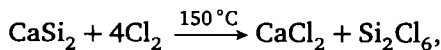
- (а) Образуется при гидролизе силицида магния или восстановлении галогенидов кремния:



- (б) Силан неустойчив и является сильным восстановителем:

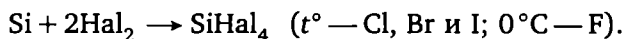


2. Известны и другие гидриды кремния, например дисилан Si_2H_6 :

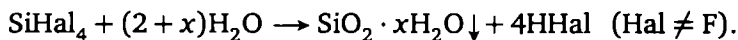
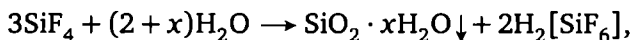


Галогениды кремния

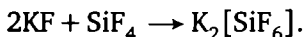
1. Получают прямым галогенированием:



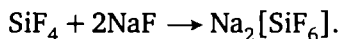
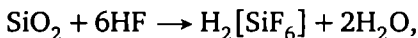
2. Галогениды кремния нацело гидролизуются водой, процесс напоминает гидролиз тригалогенидов бора:



3. Тетрафторид кремния SiF_4 проявляет кислотные свойства по Льюису:

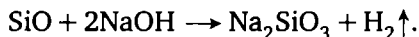
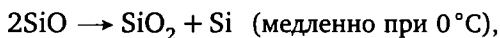
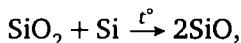


4. Известна сильная гексафторокремниевая кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, существующая только в растворах. Её соли — гексафторосиликаты — более устойчивы:



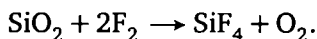
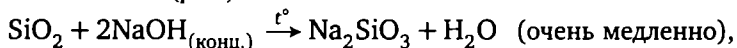
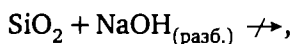
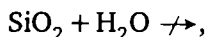
Соединения кремния и кислорода

1. Известен монооксид кремния SiO , образующийся при высокотемпературном восстановлении оксида кремния и проявляющий восстановительные свойства:

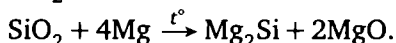
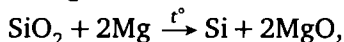
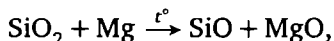


2. Диоксид кремния SiO_2 представляет собой наиболее устойчивый из известных оксидов кремния:

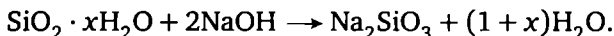
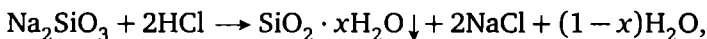
(а) Диоксид кремния химически инертен при низких температурах:



(б) В зависимости от количества используемого восстановителя диоксид кремния может превращаться в различные продукты:

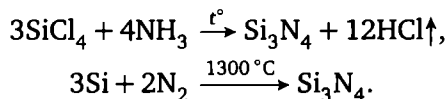


(с) Гидратированный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ проявляет кислотные свойства:

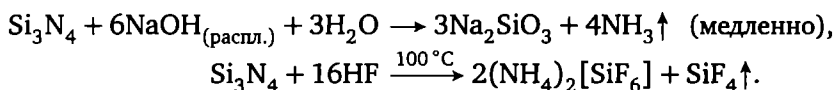


Соединения кремния и азота

1. Наиболее хорошо изученным бинарным соединением кремния и азота является белый нитрид Si_3N_4 .
2. Для получения нитрида используют прямое взаимодействие или реакцию хлорида кремния с аммиаком:



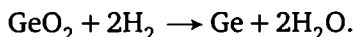
3. Нитрид обладает крайне низкой химической активностью. До 1000°C не разрушается кислородом, водой, кислотами и щелочами:



12.3. Химия соединений германия

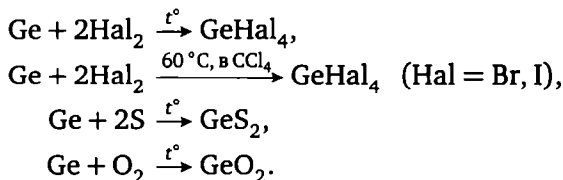
Получение германия

1. Соединения германия выделяют из обогащённых отходов производства цинка и никеля.
2. Используются в основном химические методы получения, основанные на восстановлении оксида с помощью водорода:

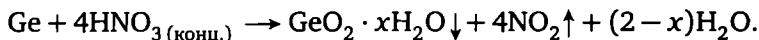


Свойства простого вещества

1. При повышенной температуре взаимодействует с галогенами, кислородом и серой, образуя соединения в степени окисления +4:



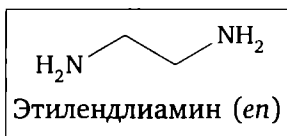
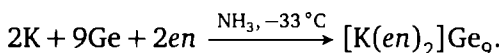
2. Взаимодействует с кислотами-окислителями с образованием гидратированного оксида германия:



3. Хорошо растворяется в щелочах в присутствии окислителей с образованием гексагидрогосгерманатов (IV) $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$:

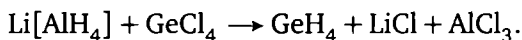


4. Реагирует с растворами щелочных металлов в жидком аммиаке с образованием анионов Цинтля Ge_9^{2-} , Ge_9^{3-} , Ge_9^{4-} :

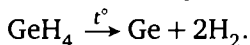
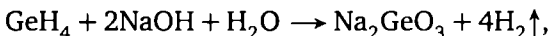


Соединения германия с водородом

1. Наиболее известен и хорошо изучен герман GeH_4 :



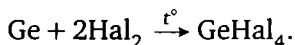
2. Герман очень неустойчив, проявляет сильные восстановительные свойства:



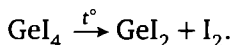
Соединения германия с галогенами

1. Тетрагалогениды германия GeHal_4 :

- (а) Основным методом получения является прямое галогенирование:



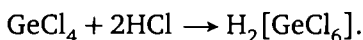
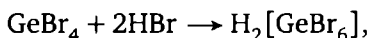
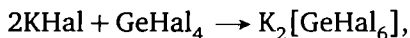
- (б) Тетраиодид германия GeI_4 разлагается при нагревании:



- (с) Тетрагалогениды германия легко гидролизуются с образованием гидратированного оксида германия $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

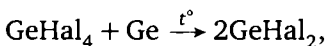


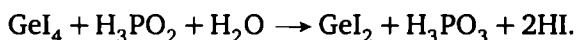
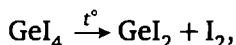
- (д) Тетрагалогениды германия проявляют свойства кислот Льюиса, присоединяют галогенид-анионы:



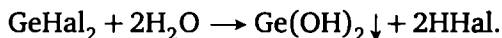
2. Дигалогениды германия GeHal_2 :

- (а) Образуются при восстановлении тетрагалогенидов германия GeHal_4 :





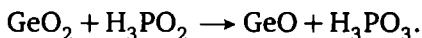
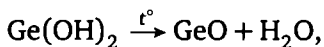
- (b) Дигалогениды германия гидролизуются водой с образованием жёлтого осадка гидроксида двухвалентного германия $\text{Ge}(\text{OH})_2$:



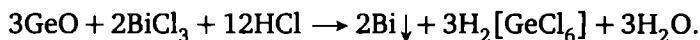
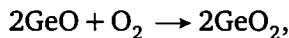
Соединения германия с кислородом

1. Монооксид германия GeO представляет собой твёрдое вещество чёрного цвета.

- (a) Образуется при термическом разложении гидроксида двухвалентного германия $\text{Ge}(\text{OH})_2$ или при восстановлении диоксида германия GeO_2 :

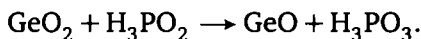
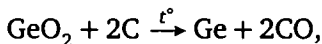


- (b) Проявляет сильные восстановительные свойства, медленно окисляется кислородом воздуха:

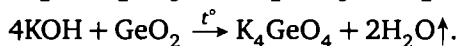
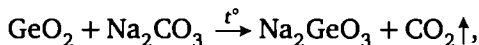


2. Диоксид германия GeO_2 представляет собой наиболее устойчивый оксид германия.

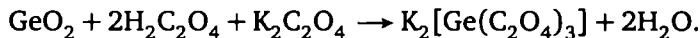
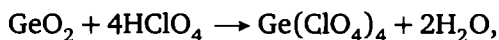
- (a) При повышенной температуре может быть восстановлен до монооксида германия GeO или простого вещества:



- (b) При спекании с основными реагентами проявляет кислотные свойства, образуя метагерманаты GeO_3^{2-} или ортогерманаты GeO_4^{4-} :

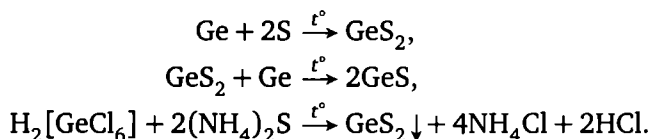


- (c) В неводных средах известны малоустойчивые ковалентные соли четырёхвалентного германия — сульфат, перхлорат, а также анионный оксалатный комплекс $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$:

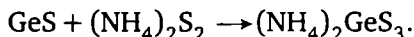


Соединения германия с серой и азотом

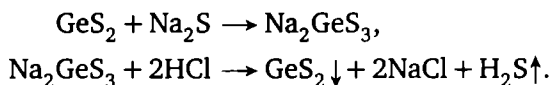
1. Германий образует красный моносulfид GeS и белый дисulfид GeS_2 :



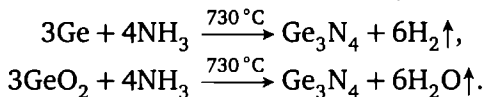
2. Моносulfид германия окисляется полиsulfидами щелочных металлов и аммония:



3. Дисulfид германия образует тритиогерманаты (IV) GeS_3^{2-} , которые разрушаются в кислой среде:



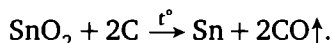
4. Германий образует светло-серый нитрид Ge_3N_4 :



12.4. Химия соединений олова

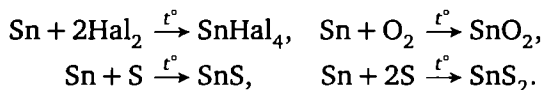
Получение олова

- Основной минерал — касситерит SnO_2 .
- В основном используют химические методы получения, основанные на восстановлении оксида с помощью угля:

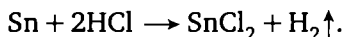


Свойства простого вещества

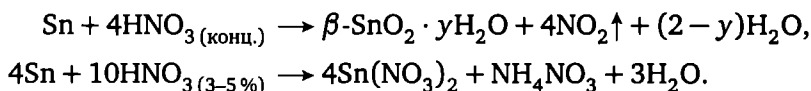
- Известны две полиморфные модификации олова — серое $\alpha\text{-Sn}$, устойчивое ниже $13,2^\circ\text{C}$, и белое $\beta\text{-Sn}$, существующее выше этой температуры. Переход между ними при охлаждении носит название «оловянная чума».
- При нагревании взаимодействует с активными неметаллами: галогенами, кислородом и серой:



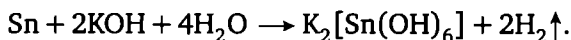
3. При растворении в кислотах-неокислителях образует соединения в степени окисления +2:



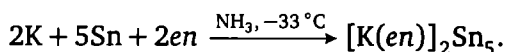
4. При растворении в кислотах-окислителях может образовывать соединения в степенях окисления как +2, так и +4 в зависимости от окислительной силы:



5. При нагревании растворяется в щелочах с образованием гексагидрокостаннатов (IV) $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$:

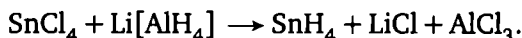


6. Реагирует с растворами щелочных металлов в жидком аммиаке с образованием анионов Цинтля Sn_9^{3-} , Sn_9^{4-} , Sn_5^{2-} :

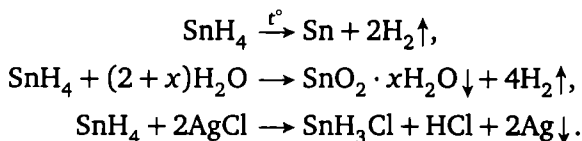


Соединения олова и водорода

1. Наиболее известным и изученным является станнан SnH_4 :



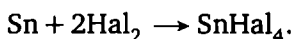
2. Станнан очень неустойчив, является сильным восстановителем:



Соединения олова с галогенами

1. Тетрагалогениды олова SnHal_4 .

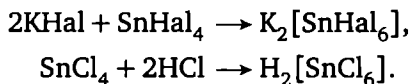
- (a) Тетрагалогениды получают прямым галогенированием олова:



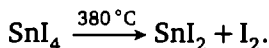
- (b) Тетрагалогениды олова, за исключением фторида, легко гидролизуются водой:



- (c) Являются кислотами Льюиса, легко присоединяют Hal^- с образованием комплексных гексагалогеноловянных кислот и их солей:

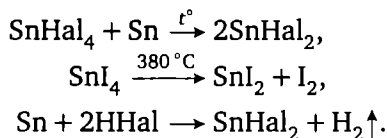


- (d) Тетраиодид олова SnI_4 разлагается с образованием диiodида олова SnI_2 при нагревании:

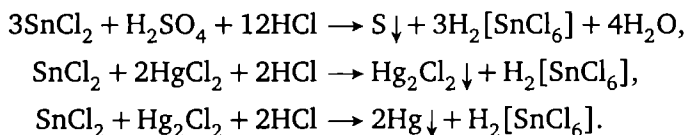


2. Дигалогениды олова SnHal_2 .

- (а) Образуются при восстановлении высших галогенидов или растворении металла в галогеноводородных кислотах:

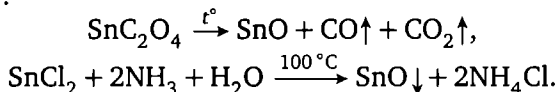


- (б) Дигалогениды олова SnHal_2 растворяются в воде и являются сильными восстановителями в кислой среде:

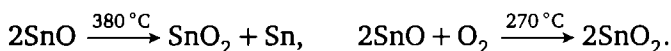
**Соединения олова и кислорода**

1. Монооксид олова SnO представляет собой твёрдое вещество сине-чёрного цвета.

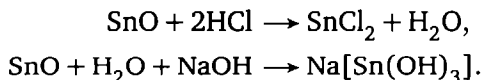
- (а) Образуется при термическом разложении некоторых солей двухвалентного олова или в ходе обменных реакций при повышенной температуре:



- (б) Диспропорционирует при нагревании и легко окисляется кислородом до высшего оксида:

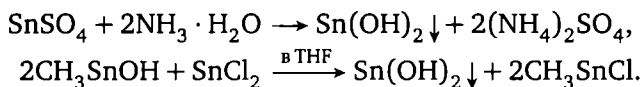


- (с) Проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах с образованием бесцветных растворов солей двухвалентного олова, и в щелочах, давая тригидроксоаннаты $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$:

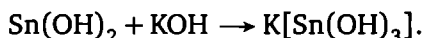
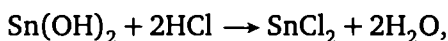


2. Гидроксид олова (II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета.

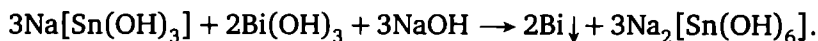
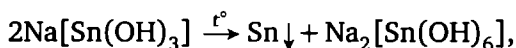
- (а) Образуется в ходе реакций ионного обмена, причём в водной среде образуется фаза состава $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, а в безводной — $\text{Sn}(\text{OH})_2$, однако в олимпиадных заданиях всё же встречается последняя форма записи:



- (b) Проявляет амфотерные свойства, легко растворяясь как в кислотах, так и в щелочах:

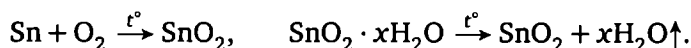


- (c) Тригидроксостаннат (II) $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ ион не устойчив к диспропорционированию при нагревании, проявляет сильные восстановительные свойства:



3. Диоксид олова SnO_2 представляет собой твёрдое вещество белого цвета.

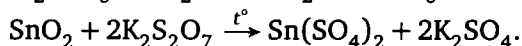
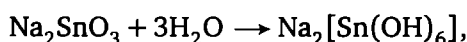
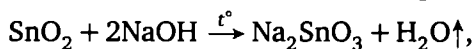
- (a) Образуется при окислении олова кислородом или термическом разложении оловянной кислоты:



- (b) При комнатной температуре является инертным по отношению к воде, кислотам и щелочам:



- (c) При повышенной температуре проявляет амфотерные свойства, реагируя как с кислотными, так и с щелочными реагентами:

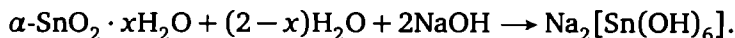
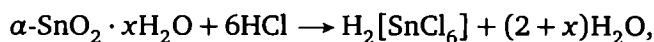
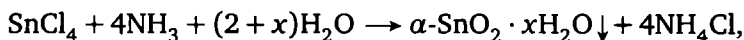
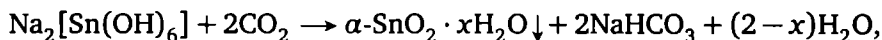


4. Гидроксид олова (IV) $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — оловянная кислота.

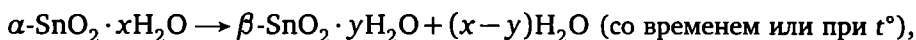
- (a) Существует в виде двух основных модификаций:

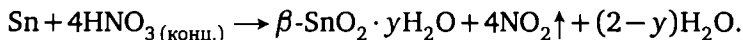


- (b) Альфа-оловянная кислота $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ образуется при осаждении из водных растворов, проявляет амфотерные свойства:



- (c) Бета-оловянная кислота образуется при растворении металла в концентрированной азотной кислоте или старении альфа-оловянной кислоты:

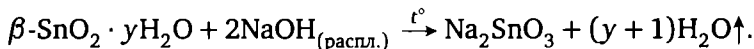




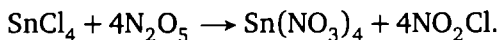
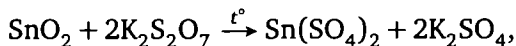
(д) При комнатной температуре бета-оловянная кислота инертна по отношению к воде, кислотам и щелочам:



(е) При повышенной температуре бета-оловянная кислота реагирует с щелочными реагентами:

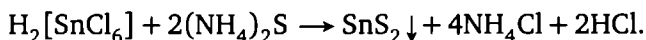
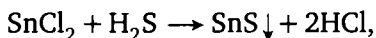


5. Известны ковалентные сульфат олова (IV) $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и нитрат олова (IV) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$:

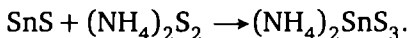


Соединения олова с серой и азотом

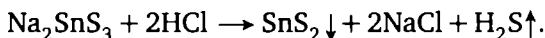
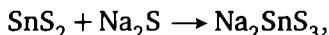
1. Известны коричневый моносulfид SnS и жёлтый дисulfид SnS_2 , получаемые прямым взаимодействием или в результате обменных реакций:



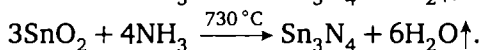
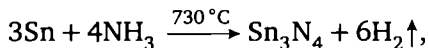
2. Моносulfид олова окисляется полиsulfидами щелочных металлов и аммония с образованием тритиостаннатов:



3. Дисulfид олова SnS_2 образует тиосоли, разрушающиеся при подкислении:



4. Олово образует светло-серый нитрид Sn_3N_4 :

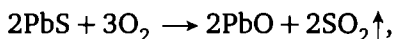


12.5. Химия соединений свинца

Получение свинца

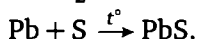
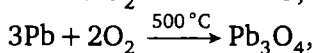
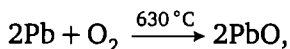
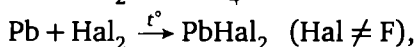
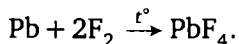
1. Основные минералы — галенит PbS , церрусит PbCO_3 , англезит PbSO_4 .
2. В основном используются химические методы получения, заключающиеся в окислительном обжиге сульфидов с последующим восстанов-

лением металла из оксида с помощью угля:



Свойства простого вещества

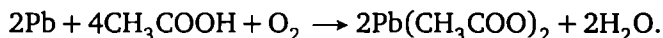
1. При нагревании реагирует с активными неметаллами — галогенами, кислородом и серой:



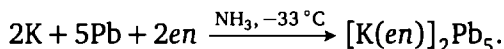
2. С трудом растворяется в галогеноводородных кислотах из-за образования плёнки малорастворимых солей на поверхности металла.
3. Растворяется в кислотах-окислителях, образуя соединения в степени окисления +2, пассивируется в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 :



4. Растворяется в уксусной кислоте в присутствии кислорода с образованием ацетата свинца (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



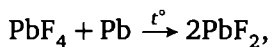
5. Реагирует с растворами щелочных металлов в жидком аммиаке с образованием анионов Цинтля Pb_5^{2-} :



Соединения свинца в степени окисления +2

1. Вследствие эффекта инертной $6s^2$ -электронной пары наиболее устойчивой степенью окисления свинца является +2, соединения Pb^{+4} проявляют сильные окислительные свойства.
2. Галогениды свинца в степени окисления +2.

(а) Дигалогениды свинца PbHal_2 , за исключением фторида, образуются при прямом взаимодействии. Фторид получают восстановлением тетрафторида PbF_4 :

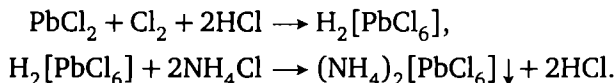


- (b) Дигалогениды свинца, за исключением фторида, нерастворимы в воде:



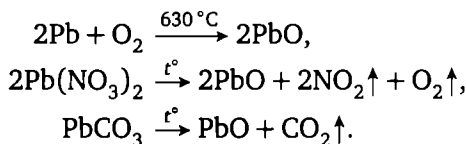
- (c) PbCl_2 и PbBr_2 обладают белой окраской, в то время как PbI_2 окрашен в жёлтый цвет.

- (d) Хлорид свинца (II) PbCl_2 окисляется хлором в кислой среде:

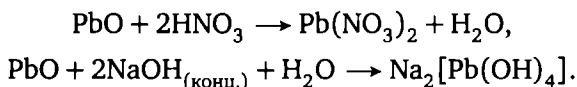


3. Оксид свинца (II) PbO в зависимости от температуры может находиться в одной из двух модификаций — красной или жёлтой.

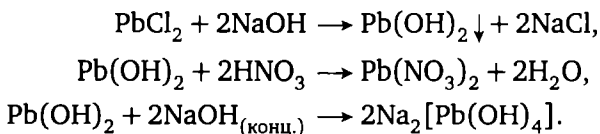
- (a) Образуется при высокотемпературном окислении свинца или термическом разложении некоторых его солей:



- (b) Проявляет амфотерные свойства с сильно выраженным преобладанием основной составляющей:

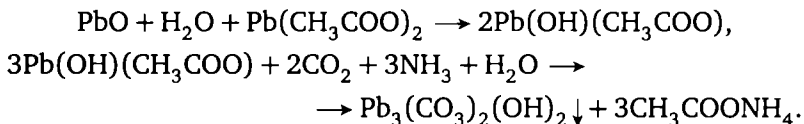


4. Гидроксид свинца (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ представляет собой белое твёрдое вещество, образующееся в ходе обменных реакций, состав которого в реальности описывается формулой $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Проявляет амфотерные свойства с преобладанием основной составляющей:



5. Соли свинца в степени окисления +2.

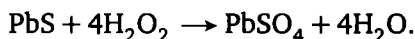
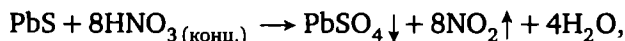
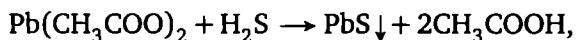
- (a) Основной карбонат свинца $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета, известное как свинцовые белила и минерал гидроцеруссит:



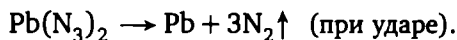
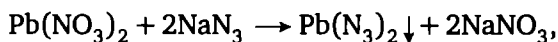
- (b) Средний карбонат свинца PbCO_3 представляет собой твёрдое вещество белого цвета, известное как минерал церрусит:



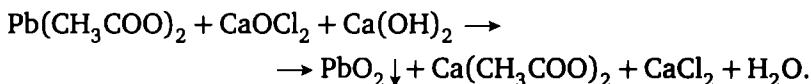
- (c) Сульфид свинца PbS представляет собой твёрдое вещество чёрного цвета, нерастворимое в кислотах-неокислителях, известное как минерал галенит:



- (d) Азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета, взрывается от удара:

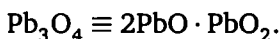


- (e) Соединения свинца в степени окисления +2 проявляют слабые восстановительные свойства, под действием сильных окислителей превращаясь в соединения свинца в степени окисления +4:

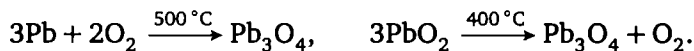


Свинцовый сурик Pb_3O_4

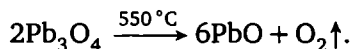
1. Свинцовый сурик представляет собой смешанный оксид свинца в двух степенях окисления: +2 и +4.



2. Твёрдое вещество оранжевого цвета, образующееся при окислении свинца при температурах около 500°C или при разложении диоксида свинца PbO_2 :



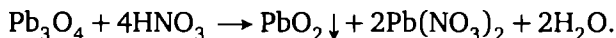
3. При нагревании до 550°C разлагается до монооксида свинца:



4. В ледяной уксусной кислоте превращается в смесь ацетатов свинца в степенях окисления +2 и +4. Для связывания воды в реакционную смесь обычно вводят уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$:



5. В азотной кислоте превращается в диоксид свинца и нитрат свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Формально из двух оксидов в составе Pb_3O_4 растворяется лишь PbO :



6. В соляной кислоте свинцовый сурик выделяет хлор, переходя в мало-растворимый хлорид свинца (II) PbCl_2 :



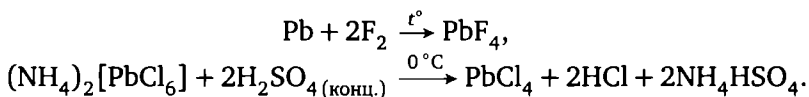
Соединения свинца в степени окисления +4

1. Вследствие эффекта инертной $6s^2$ -электронной пары наиболее устойчивой степенью окисления свинца является +2, соединения Pb^{+4} проявляют сильные окислительные свойства.

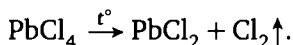
2. Галогениды свинца в степени окисления +4ю

(а) Известны только два тетрагалогенида свинца: жёлтый твёрдый PbF_4 и жёлтый жидкий маслянистый PbCl_4 .

(б) Тетрафторид свинца PbF_4 образуется при прямом взаимодействии простых веществ, а для получения тетрахлорида PbCl_4 используют реакцию гексахлороплюмбата (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ с концентрированной серной кислотой при охлаждении:

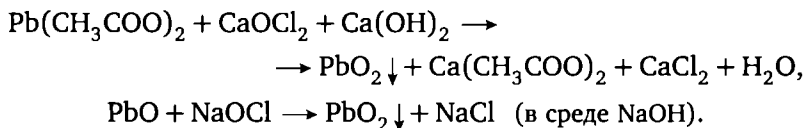


(с) При повышенной температуре тетрахлорид свинца PbCl_4 разлагается с выделением хлора:



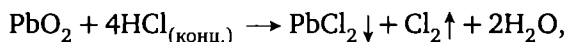
3. Оксид свинца (IV) PbO_2 представляет собой твёрдое вещество тёмно-бордового цвета.

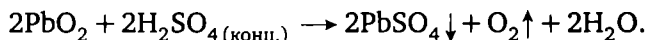
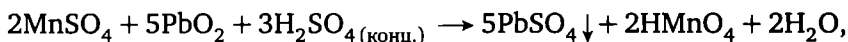
(а) Образуется при окислении монооксида или солей двухвалентного свинца в щелочной среде:



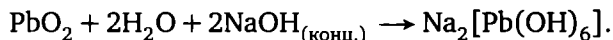
(б) Диоксид свинца PbO_2 нерастворим в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

(с) В сильноокислой среде проявляет очень сильные окислительные свойства:

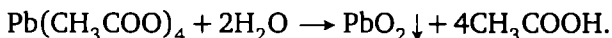




(d) Диоксид свинца PbO_2 растворяется в концентрированных щелочах с образованием гексагидроксоплюмбатов $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$:



4. Свинец в степени окисления +4 образует ковалентные соли, которые легко гидролизуются водой до диоксида PbO_2 :



12.6. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВСОШ, 2015–2016, МЭ, 10-2.
- ☐ ВСОШ, 2015–2016, МЭ, 10-3.
- ☐ ВСОШ, 2017–2018, МЭ, 10-3.
- ☐ ВСОШ, 2020–2021, МЭ, 10-11.
- ☐ ВСОШ, 2014–2015, МЭ, 11-2.
- ☐ ВСОШ, 2017–2018, МЭ, 11-4.
- ☐ ВСОШ, 2018–2019, МЭ, 11-5.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2015–2016, ЗЭ, 8-3.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 8-6.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 8-5.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 8-2.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 8-4.
- ☐ МОШ, 2014–2015, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 9-3.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 9-4.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 10-4.

- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 10-6.
- ☐ МОШ, 2015–2016, ЗЭ, 11-6.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 11-6.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 11-1.

**Региональный и заключительный этапы
Всероссийской олимпиады школьников**

- ☐ ВсОШ, 2009–2010, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, РЭ, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2023–2024, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, РЭ, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 1-й тур, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2001–2002, ЗЭ, 2-й тур, задача 4.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 2-й тур, НХ-5.
- ☐ ВсОШ, 2008–2009, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.

- ☐ ВсОШ, 2015–2016, 3Э, 2-й тур, НХ-6.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, 3Э, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, 3Э, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, 3Э, 2-й тур, НХ-6.

Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2017, 1-й тур, задача 7.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2009, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2013, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2020, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2022, 2-й тур, НХ-1.

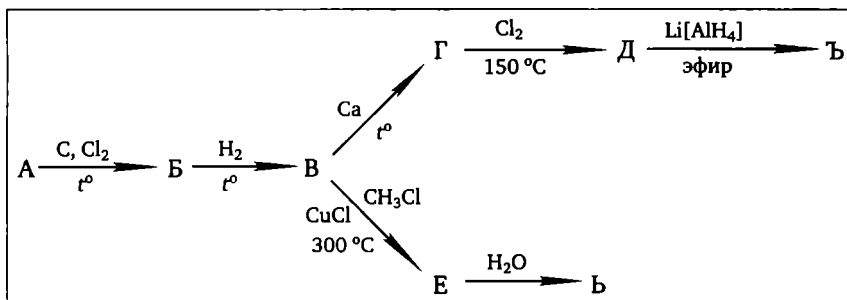
Задачи других олимпиад

- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2022–2023, 10-1.
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2023–2024, 10-3.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2017, 3Э, 2-й тур, 10-2.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2019, 3Э, 1-й тур, 10-4.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2018, 3Э, 2-й тур, 10-6.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2014, 3Э, 2-й тур, 11-2.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2015, 3Э, 1-й тур, 11-3.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2015, 3Э, 1-й тур, 11-6.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2023, 3Э, 1-й тур, 11-4.

Авторские задачи

☐ Задача 1.

Химический элемент X, основной минерал которого представляет собой крайне тугоплавкое соединение А, является одним из наиболее распространённых в земной коре. С исходным образцом вещества А в лаборатории была произведена серия превращений, в результате которой были получены крайне неустойчивый на воздухе бесцветный газ Г и один из важных полимеров — вещество Б.



Дополнительная информация.

- Вещество **Б** представляет собой легколетучую жидкость, содержащую 83,53 % хлора по массе.
- Химический аналог соединения **Г**, содержащий соседний по группе с **Х** химический элемент, является незаменимым при проведении строительных работ. Аналогичное **Ъ** вещество является важным, но не основным компонентом природного газа, в его молекуле присутствует одна ковалентная неполярная связь.
- Соединение **Е** содержит 21,71 % элемента **Х** по массе.

Вопросы и задания.

1. Установите состав соединений **А** — **Е**, **Ъ**, **Ь**.
2. Напишите уравнения семи реакций, представленных на схеме.
3. Почему вещество **Ъ** неустойчиво на воздухе? Приведите уравнение реакции.
4. Назовите основные области применения полимера **Ь**.
5. Приведите название основного минерала элемента **Х**.

□ **Задача 2.**

Неорганической химии широко известны случаи удивительной «маскировки», при которой некоторые группы атомов своими свойствами очень сильно напоминают другие элементы.

Для получения широко известной легколетучей «маскирующей» жидкости **А** с неприятным запахом обычно используют два бесцветных газообразных бинарных вещества **В** и **С**, имеющие колоссальное значение для современной промышленности. Их молярные массы отличаются на 1 г/моль. Реакцию между этими соединениями проводят в присутствии кислорода воздуха на платиновом катализаторе при высокой температуре (реакция 1).

В водных растворах соединение **А** проявляет слабые кислотные свойства. Его взаимодействие с гидроксидом калия приводит к печально известному соединению **Д** (реакция 2), натриевый аналог которого нашёл широкое применение в современной рудодобывающей отрасли.

При аккуратном добавлении **Д** к водному раствору медного купороса образуется бесцветный газ **Е**, который в 1,793 раза тяжелее воздуха (реакция 3). В атмосфере кислорода газ **Е** сгорает светло-фиолетовым пламенем, обладающим температурой вплоть до 4500 °С (реакция 4). Это вещество взаимодействует с водным раствором гидроксида калия с образованием смеси из двух солей — **Д** и **Ф** (реакция 5), анион последней из которых принёс широкую известность Фридриху Вёлеру.

Взаимодействие белого порошка **Д** и молекулярного хлора приводит к образованию одного из самых ядовитых газов — трёхатомного **Г** — с относительной плотностью по неону 3,075 (реакция 6). Это вещество впер-

вые применили в качестве боевого отравляющего вещества на полях Первой мировой войны в 1916 году. Соединение G легко разлагается под действием калиевой щёлочи, при этом одним из продуктов является соль F (реакция 7).

1. Определите формулы веществ A–F.
2. Приведите уравнения реакций 1–7.
3. Какое применение нашёл в современной добывающей промышленности натриевый аналог соли D?

12.7. Решение задач

□ Задача 1.

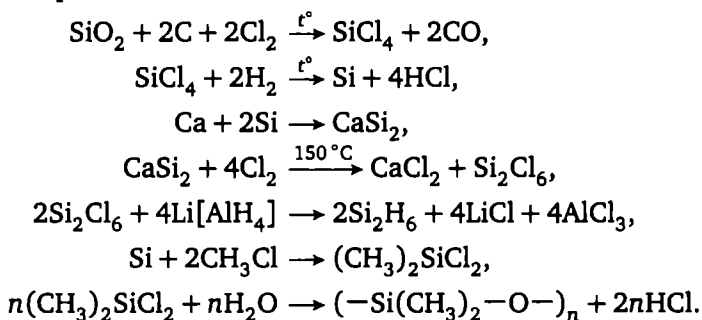
Исходя из приведённого описания, можно предположить, что X — Si, а A — SiO₂. Подтвердим предположение, рассчитав мольную долю в веществе B, которое получается при действии на оксид смесью углерода и хлора по реакции восстановительного хлорирования, B — SiCl₄:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{4 \cdot 35,5 \text{ г/моль}}{28 \text{ г/моль} + 4 \cdot 35,5 \text{ г/моль}} = 0,8353.$$

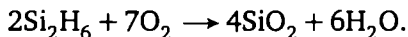
Также можно определить элемент X, исходя из расчёта по массовой доле хлора в соединении B. При проведении строительных работ незаменим ацетиленид кальция CaC₂, поэтому вещество Г — CaSi₂, содержащее в себе 2 атома кремния. Вещество Ъ, скорее всего, содержит 2 атома кремния и водород, поскольку получается по реакции галогенида кремния, синтезированного из Г, с алюмогидридом лития, поэтому можно сделать вывод в пользу дисилана Ъ — Si₂H₆, аналогичного этану — важному компоненту природного газа.

Состав вещества E определим расчётом, исходя из массовой доли кремния: на 1 атом кремния в нём будут приходиться 2 фрагмента CH₃Cl, что позволяет сделать вывод о формуле E — (CH₃)₂SiCl₂. Тогда продуктом его гидролиза является важный полимер — полидиметилсилоксан, относящийся к группе силиконов, Ь — (—Si(CH₃)₂—O—)_n.

Уравнения реакций:



Дисилан самовоспламеняется на воздухе:



Полидиметилсилоксан применяется для изготовления термостойких смазочных материалов, в бытовой химии, лакокрасочном производстве, в производстве косметических средств, фармакологии и медицине.

Основной минерал кремния — SiO_2 — кремнезём.

□ **Задача 2.**

Согласно условию вещество А проявляет слабые кислотные свойства. Представим формулу этого соединения в виде HX , тогда его калиевая соль D — это KX . При взаимодействии D с молекулярным хлором образуются хлорид калия и некоторый газ G, молекула которого состоит из 3 атомов. Его молярная масса составляет $20 \cdot 3,07 = 61,5$ г/моль. Её нецелое значение говорит о наличии в молекуле атома хлора, тогда на оставшиеся два приходится 26 г/моль. Учитывая малое значение суммарной массы, можно предположить, что это N (14 г/моль) и C (12 г/моль). Тогда исходное вещество А — HCN , D — KCN , а G — ClCN .

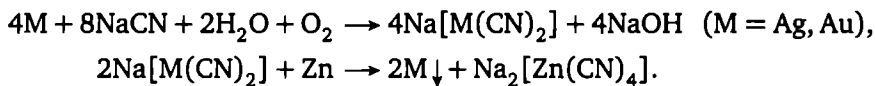
Основным методом получения циановодорода является взаимодействие метана В — CH_4 и аммиака С — NH_3 с кислородом воздуха на платиновом катализаторе при высокой температуре.

По аналогии с иодидом калия взаимодействие цианида калия с раствором сульфата меди приводит к образованию дициана Е — $(\text{CN})_2$. Подобно галогенам он диспропорционирует в калиевой щёлочи с образованием цианида D — KCN и цианата F — KOCN . Получение именно цианата также подтверждается исторической справкой о Фридрихе Вёлер. В 1828 году путём изомеризации цианата аммония при нагревании он получил мочевину.

Уравнения реакций:

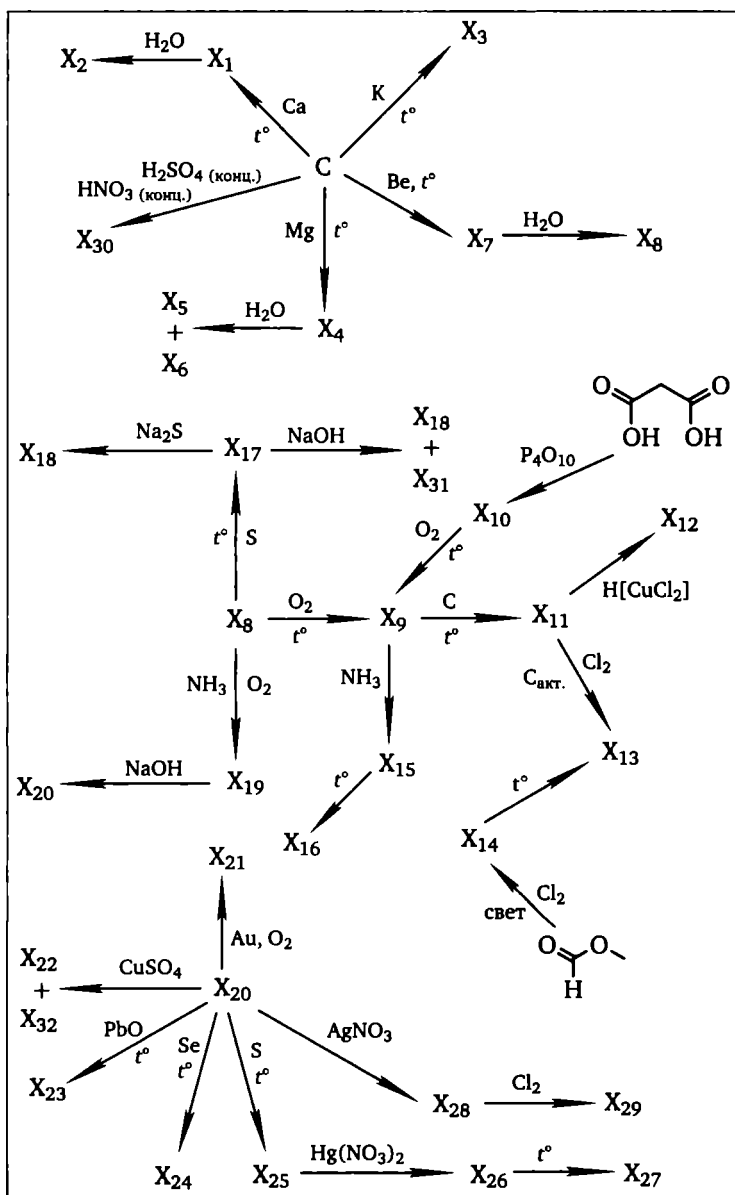
- 1) $2\text{NH}_3 + 2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{HCN} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KCN} \rightarrow 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$;
- 4) $(\text{CN})_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$;
- 5) $(\text{CN})_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCN} + \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{KCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{ClCN}$;
- 7) $\text{ClCN} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KOCN} + \text{H}_2\text{O}$.

Цианид натрия широко используется при выделении золота и серебра из бедных руд:



12.8. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!

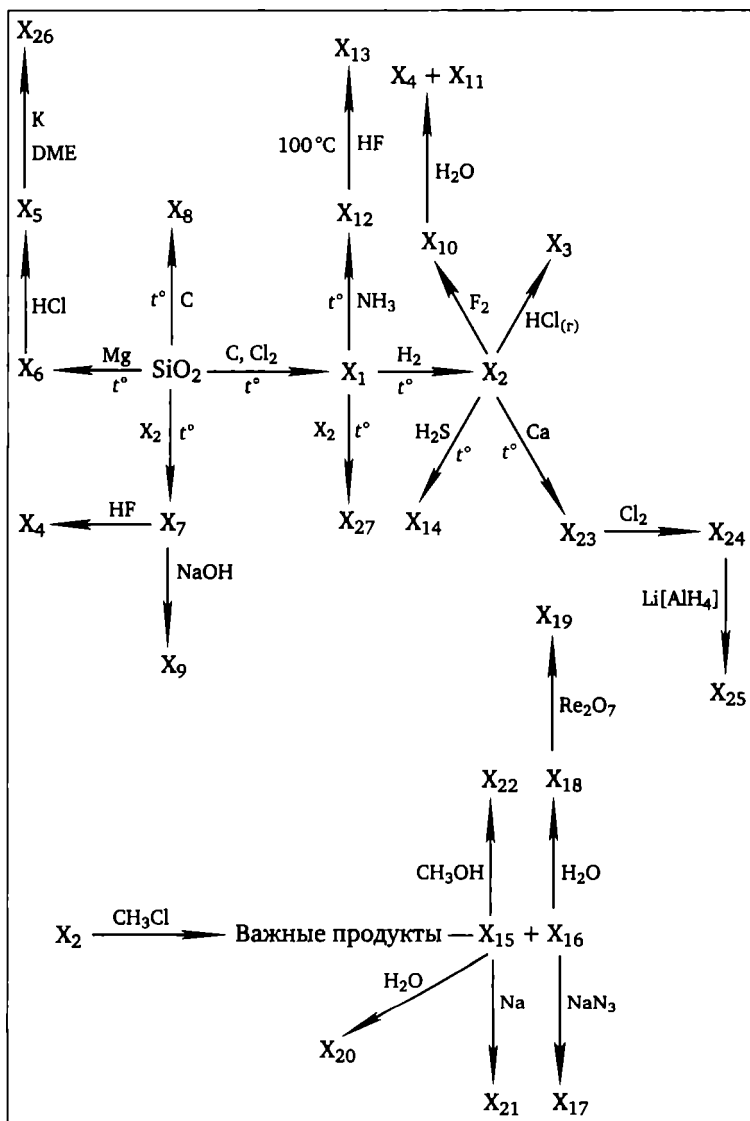
Цепочка 1. Углерод



Вещество	Дополнительные данные
$\text{X}_2, \text{X}_5, \text{X}_6, \text{X}_8, \text{X}_{10}$ и $\text{X}_{14}-\text{X}_{16}$	Являются органическими соединениями

Вещество	Дополнительные данные
X_3	$\omega(C) = 71,08 \%$
X_2	Используется при строительных работах для создания высокотемпературного пламени
X_5, X_6	Представляют собой межклассовые изомеры органических соединений
X_{10}	Образуется в результате внутримолекулярного отщепления двух молекул воды
X_{16}	Входит в состав важной биологической жидкости, используется как удобрение
X_{18}, X_{31}	Являются изоструктурными соединениями
X_{19}, X_{20}	Крайне ядовитые соединения
X_{22}, X_{29}	Псевдогалоген и его производное
X_{23}, X_{24}, X_{25}	Формулы этих соединений отличаются лишь на один элемент 16-й группы
X_{27}	Бинарное соединение
X_{30}	Кристаллогидрат необычной кислой соли, $\omega(C) = 35,25 \%$, $\omega(O) = 54,79 \%$

Цепочка 2. Кремний

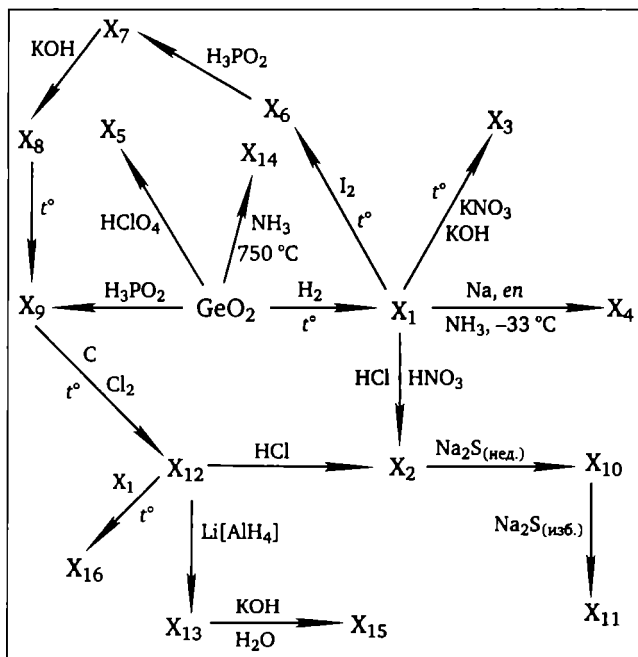


Сокращение: $\text{DME} \equiv \text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$.

Вещество	Дополнительные данные
X_{12}	Бинарное соединение
X_{13}	Комплексная соль
X_{15}, X_{16}	Имеют одинаковый качественный состав. Отношение числа атомов водорода и хлора равно 3 : 1 и 9 : 1 соответственно

Вещество	Дополнительные данные
X_{17}	Образование X_{17} из X_{16} — реакция ионного обмена
X_{19}	$\omega(\text{Si}) = 8,685 \%$
X_{18}, X_{20}, X_{22}	Имеют одинаковый качественный состав
X_{20}, X_{21}	Вещества полимерного строения, молярная масса более тяжёлого повторяющегося звена больше на 27,51 %
X_{22}	$\omega(\text{Si}) = 23,36 \%$
X_{24}, X_{25}	Вещества изоструктурны этану
X_{26}	Гидридный комплекс необычного состава, $\omega(\text{Si}) = 40,01 \%$
X_{27}	Атом кремния проявляет необычную для себя валентность

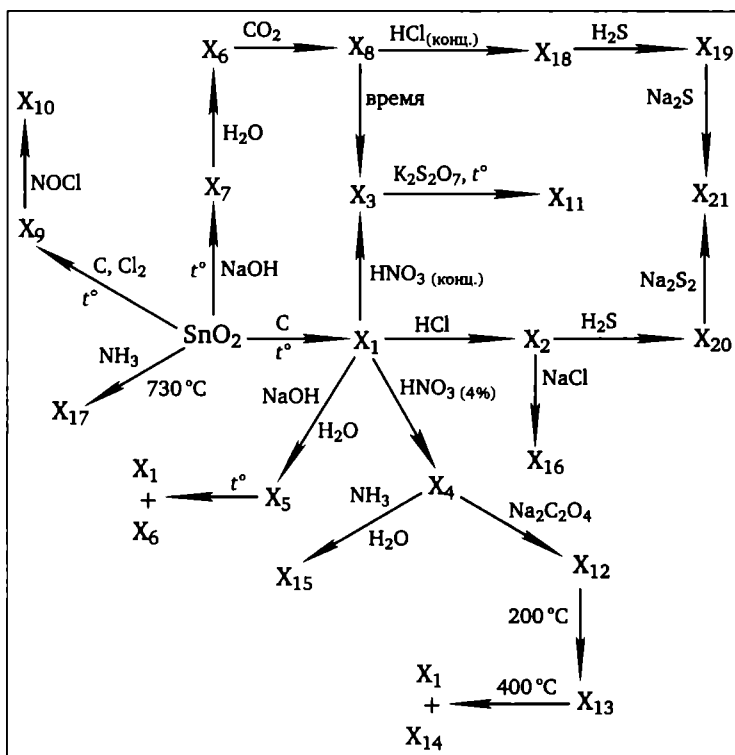
Цепочка 3. Германий

Сокращение: $en = \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Вещество	Дополнительные данные
X_3, X_{11}	Изоструктурные соединения
X_4	$\omega(\text{Ge}) = 74,27 \%$
X_7, X_9, X_{16}	Бинарные соединения, в которых германий находится в одной и той же степени окисления

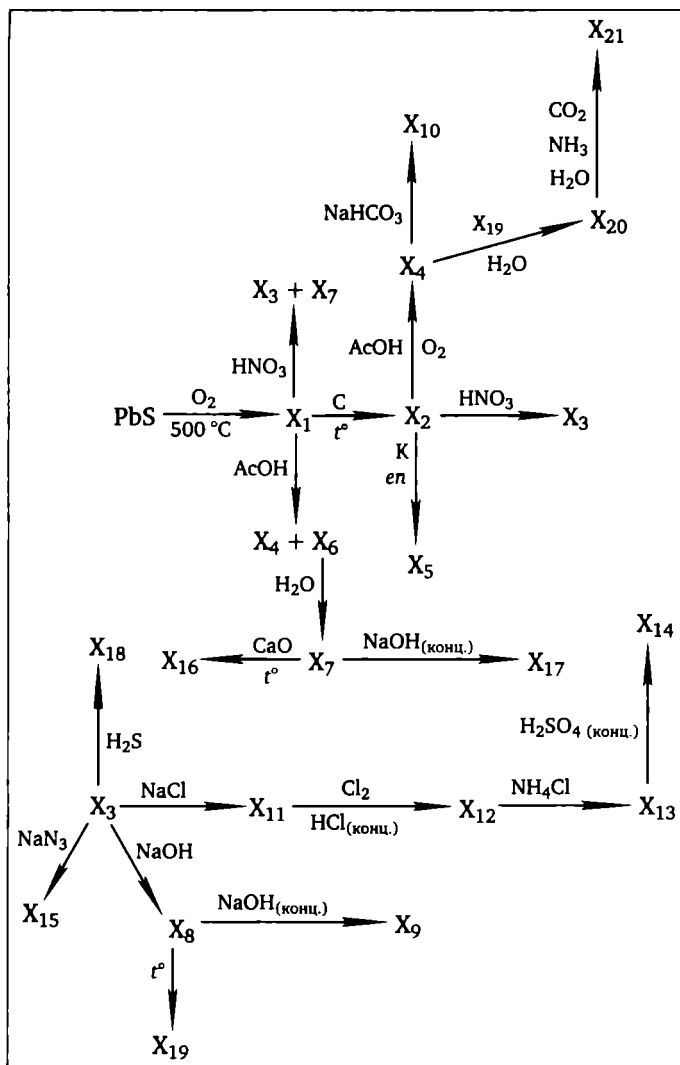
Вещество	Дополнительные данные
X_{10}	Бинарное соединение, $\chi(\text{Ge}) = 33,33\%$
X_{13}	Бесцветный газ с неприятным запахом
X_{14}	$\omega(\text{Ge}) = 79,54\%$

Цепочка 4. Олово



Вещество	Дополнительные данные
X_3, X_8	Имеют одинаковый качественный и близкий количественный состав, но разное строение
X_4	$\omega(\text{Sn}) = 48,90\%$
X_5	Атом олова в анионе имеет необычное КЧ
X_{10}	$\omega(\text{Sn}) = 30,33\%$
X_{11}, X_{12}	Средние соли
X_7, X_{21}	Изоструктурные соединения
X_{13}	$\chi(\text{Sn}) = 50,00\%$
X_{18}	Представляет собой комплексную кислоту

Цепочка 5. Свинец



Сокращения: $\text{AcOH} \equiv \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{ep} \equiv \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Вещество	Дополнительные данные
X_1	Используется в качестве пигмента
X_5	$\omega(\text{Pb}) = 83,93 \%$
X_4, X_6	Имеют одинаковый качественный состав, но молярная масса X_6 на 118 г/моль больше
$\text{X}_{12}, \text{X}_{13}, \text{X}_{17}$	Имеют схожее строение
X_{14}	Жёлтая маслянистая жидкость

Вещество	Дополнительные данные
X_{15}	$\chi(\text{Pb}) = 14,29 \%$
X_{16}	$\omega(\text{Pb}) = 58,97 \%$
X_{20}	$\omega(\text{Pb}) = 73,15 \%$
X_{21}	Использовался в качестве пигмента, $\omega(\text{Pb}) = 80,14 \%$

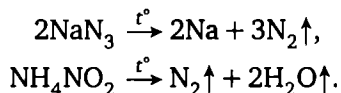
Глава 13

Элементы 15-й группы

13.1. Химия соединений азота

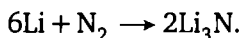
Получение азота

1. Азот N_2 является основным компонентом воздуха (78 % по объёму, 76 % по массе).
2. Промышленный метод получения основан на низкотемпературном фракционировании воздуха.
3. Лабораторный метод получения основан на термическом разложении солей:

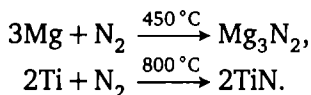


Свойства простого вещества

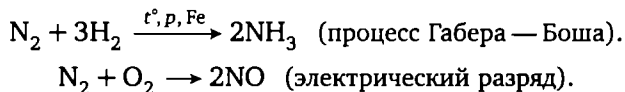
1. Проявляет крайне низкую химическую активность из-за высокой прочности связи $N\equiv N$.
2. При $0^\circ C$ реагирует только с литием:



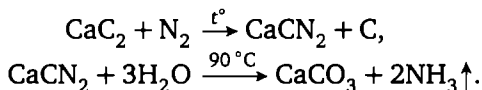
3. При повышении температуры взаимодействует со многими металлами:



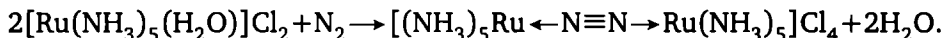
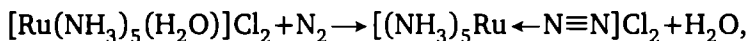
4. Взаимодействует с кислородом и водородом в жёстких условиях:



5. До создания процесса Габера — Боша широко использовался цианамидный метод фиксации азота:



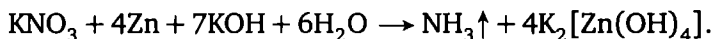
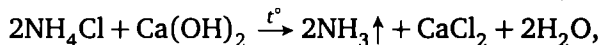
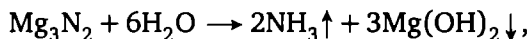
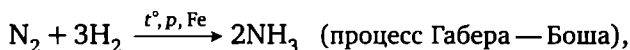
6. Обнаружены комплексы азота с большим числом переходных металлов, но впервые были получены именно комплексы двухвалентного рутения:



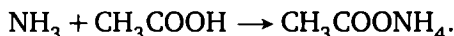
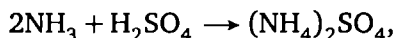
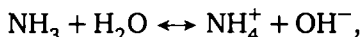
Соединения азота и водорода

1. Аммиак NH_3 .

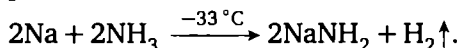
- (а) В промышленности используется процесс Габера — Боша, лабораторные методы основаны на гидролизе нитридов, разложении солей аммония под действием щелочей и восстановлении различных соединений азота в щелочной среде активными амфотерными металлами:



- (б) Проявляет слабые основные свойства с $pK_b = 4,75$ при 25°C , образуя соли аммония NH_4^+ :



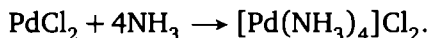
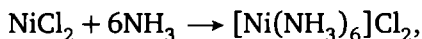
- (с) При -33°C взаимодействует с очень активными металлами с образованием солеобразных амидов:



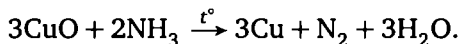
- (д) При повышенной температуре взаимодействует с металлами с образованием нитридов:



- (е) С d -металлами, особенно находящимся в конце переходного ряда, образует аммиачные комплексы:

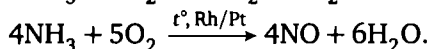


- (ф) При высоких температурах может проявлять восстановительные свойства:



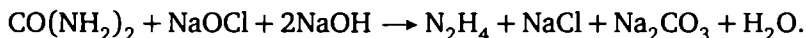
- (г) При повышенной температуре окисляется кислородом, причём в присутствии родиево-платинового катализатора процесс протекает

до монооксида азота:

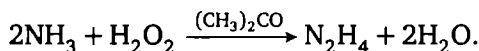


2. Гидразин N_2H_4 .

- (а) Образуется при окислении аммиака (процесс Рашига) или мочевины с помощью гипохлорита натрия:

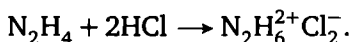
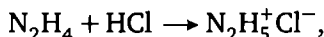


- (б) Альтернативный метод — окисление аммиака пероксидом водорода в среде ацетона (процесс Байера):

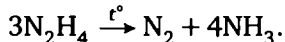


Строго говоря, в процессе Байера образуется не гидразин, а его органическое производное — гидразон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$, гидролизом которого впоследствии получают сам гидразин.

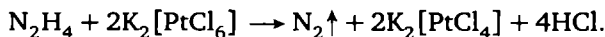
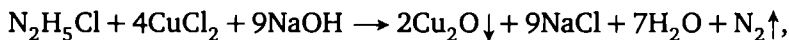
- (с) Проявляет слабые основные свойства с $pK_{b_1} = 6,01$, $pK_{b_2} = 14,00$ при 25°C , образуя два ряда солей — гидразиния N_2H_5^+ и гидразония $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$:



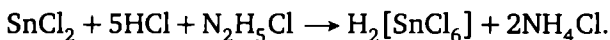
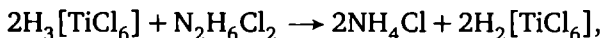
- (д) Вещество неустойчиво при повышенной температуре — легко диспропорционирует и окисляется кислородом воздуха:



- (е) Проявляет сильные восстановительные свойства, окисляясь до молекулярного азота:



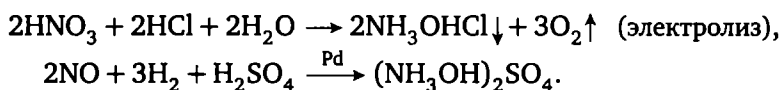
- (ф) Под действием сильных восстановителей может проявлять и окислительные свойства, восстанавливаясь до аммиака или солей аммония:



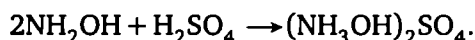
3. Гидроксиламин NH_2OH .

- (а) Несмотря на то, что не является бинарным соединением азота и водорода, традиционно рассматривается вместе с ними.

- (b) Образуется при электролизе смеси соляной и азотной кислот, а также при каталитическом восстановлении монооксида азота NO водородом в присутствии серной кислоты:



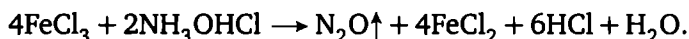
- (c) Проявляет слабые основные свойства с $pK_b = 5,97$ при 25°C , образуя соли гидроксиламмония NH_3OH^+ :



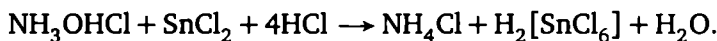
- (d) При повышенной температуре легко разлагается со взрывом:



- (e) Гидроксиламин и его соли проявляют сильные восстановительные свойства, как правило окисляясь до оксида азота (I):

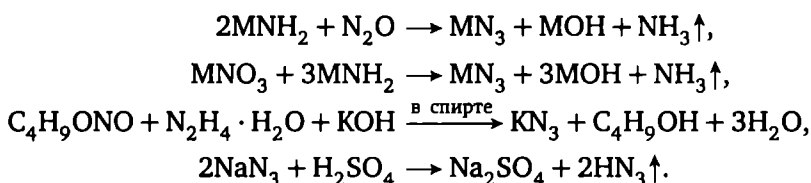


- (f) Под действием сильных восстановителей может проявлять и окислительные свойства, восстанавливаясь до аммиака или солей аммония:



4. Азотистоводородная кислота HN_3 и её соли — азиды N_3^- .

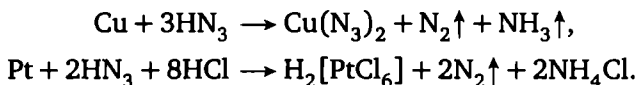
- (a) Азиды щелочных металлов образуются при сопропорционировании соединений азота в более высоких и более низких степенях окисления. Кислота получается в результате обменных реакций:



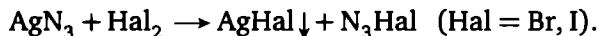
- (b) Проявляет слабые кислотные свойства с $pK_a = 4,76$ при 25°C :



- (c) Проявляет ярко выраженные окислительные свойства, превращаясь в смесь азота и аммиака или солей аммония:

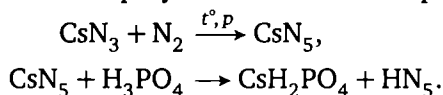


- (d) Для азидов получены галогенпроизводные — бромазид N_3Br и иодазид N_3I :



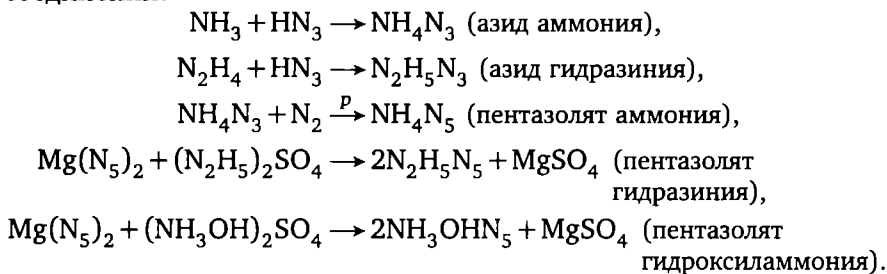
5. Пентазол HN_5 и его соли — пентазоляты N_5^- .

(а) Пентазолят цезия впервые был получен взаимодействием азида цезия CsN_3 с азотом N_2 под высоким давлением и при повышенной температуре, пентазол образуется по обменной реакции:



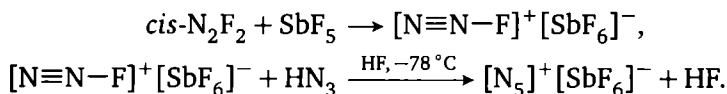
6. Другие бинарные соединения азота и водорода.

(а) Помимо оговорённых выше аммиака NH_3 , гидразина N_2H_4 , проявляющих основные свойства, азотистоводородной кислоты HN_3 и пентазола HN_5 , проявляющих кислотные свойства, известен ряд соединений:



Поликатионы и полианионы азота

1. Известен линейный анион N_3^- , с химическими свойствами соединений которого можно ознакомиться в предыдущем подразделе.
2. Известен циклический анион N_5^- , с химическими свойствами соединений которого можно ознакомиться в предыдущем подразделе.
3. Известен угловый катион N_5^+ , образующийся из фторида азота *cis*- N_2F_2 , пентафторида сурьмы SbF_5 и азидоводорода HN_3 :



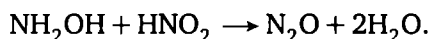
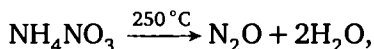
Бинарные соединения азота и кислорода

1. Оксид азота (I) N_2O представляет собой бесцветный газ с приятным сладковатым запахом, плохо растворяющийся в воде.

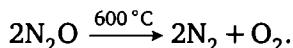
(а) Существует в виде двух резонансных форм:



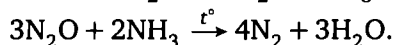
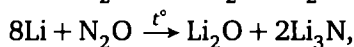
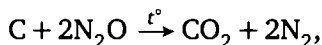
- (б) Известен также под тривиальными названиями «закись азота» и «веселящий газ».
- (с) Образуется при термическом разложении нитрата аммония или сопропорционировании гидроксилamina и азотистой кислоты:



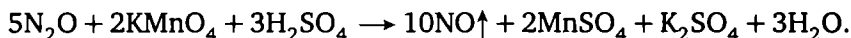
- (d) При повышенной температуре разлагается, образуя газовую смесь с большим объёмным содержанием кислорода (33,33 %), чем в воздухе (20,95 %):



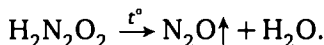
- (e) Поддерживает горение, является сильным окислителем в газовой фазе:



- (f) Под действием сильных окислителей медленно окисляется до монооксида азота:

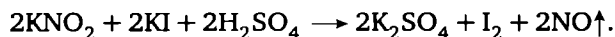
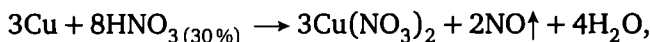
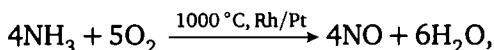


- (g) Для оксида азота (I) не характерны кислотные или основные свойства, однако формально он является ангидридом азотноватистой кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, при термическом разложении которой и образуется:

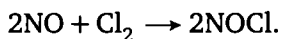
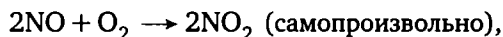


2. Монооксид азота NO представляет собой бесцветный газ, плохо растворимый в воде.

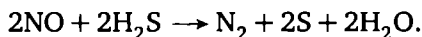
- (a) Является радикалом — содержит неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали, не склонен к димеризации: $\cdot\text{N}=\text{O}$.
 (b) Образуется при каталитическом окислении аммиака или при восстановлении нитратов или нитритов в кислой среде:



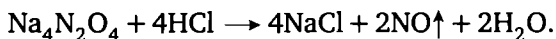
- (c) Окисляется кислородом до диоксида азота и хлором до хлорида нитрилы:



- (d) Для монооксида азота не характерны ярко выраженные окислительные или восстановительные свойства. Он вступает в ОВР только с сильными окислителями или восстановителями:

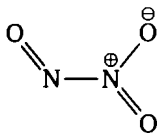


- (е) Для оксида азота (II) не характерны кислотные или основные свойства, однако формально он является ангидридом нитрокислотной кислоты $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Он образуется при действии сильными кислотами на её соли — нитроксилаты $\text{N}_2\text{O}_4^{4-}$:

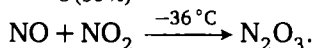
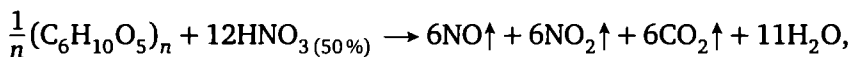
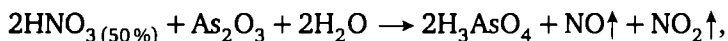


3. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3 , представляет собой очень неустойчивое вещество, в жидком и твёрдом состоянии окрашенное в ярко-синий цвет.

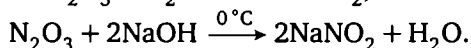
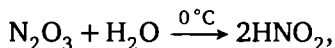
- (а) В жидком состоянии оксид азота (III) имеет молекулярное строение:



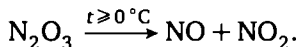
- (б) Образуется при охлаждении до -36°C эквимольной смеси монооксида NO и диоксида азота NO_2 . Её получение возможно при действии азотной кислоты концентрацией 50 % на различные восстановители:



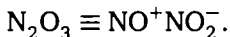
- (с) Проявляет типичные кислотные свойства: взаимодействует с холодной водой с образованием азотистой кислоты, а в щелочах даёт её соли — нитриты:



- (д) Оксид азота (III) очень неустойчив, при нагревании выше 0°C разлагается на смесь монооксида и диоксида азота:



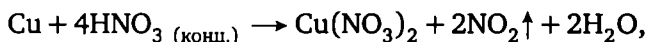
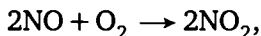
- (е) Ниже -100°C превращается в твёрдое вещество ионного строения:



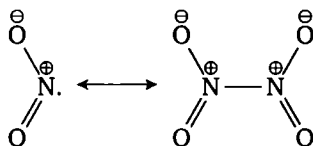
4. Оксид азота (IV) NO_2 представляет собой ядовитый газ красно-бурого цвета с резким неприятным запахом.

- (а) Образуется при окислении монооксида азота, при восстановлении концентрированной азотной кислоты или термическом разложении

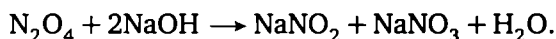
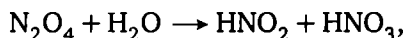
большого числа нитратов — её солей:



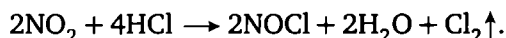
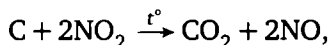
- (b) Является радикалом, в газовой фазе существует в равновесии со своим димером N_2O_4 , ниже $+21^\circ\text{C}$ превращается в бесцветную жидкость состава N_2O_4 :



- (c) Проявляет типичные кислотные свойства: взаимодействует с водой с образованием смеси азотистой и азотной кислот, а в щелочах даёт их соли — нитриты и нитраты:



- (d) Является сильным окислителем, поддерживает горение:



- (e) Используется в неорганическом синтезе для получения безводных нитратов металлов:

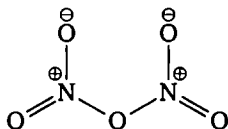


5. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5 , представляет собой бесцветные очень летучие кристаллы.

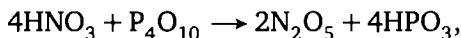
- (a) Твёрдый оксид азота (V) представляет собой вещество ионного строения:



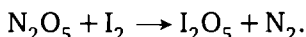
- (b) При незначительном нагревании оксид азота (V) возгоняется, в газовой фазе существует в виде молекул:



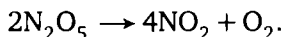
- (с) Образуется при обезвреживании азотной кислоты HNO_3 с помощью фосфорного ангидрида P_4O_{10} или действием газообразного хлора на твёрдый нитрат серебра AgNO_3 :



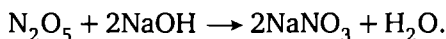
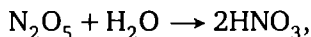
- (d) Является очень сильным окислителем, способным окислить молекулярный иод до оксида иода (V) I_2O_5 :



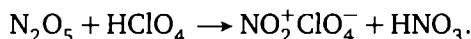
- (е) Вещество очень неустойчиво, при комнатной температуре самопроизвольно разлагается за несколько часов:



- (f) Проявляет типичные кислотные свойства: взаимодействует с водой с образованием азотной кислоты, а в щелочах даёт её соли — нитраты:



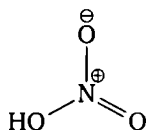
- (g) В неводных средах оксид азота (V) образует катионные формы — соли нитроила NO_2^+ :



Оксокислоты азота и их соли

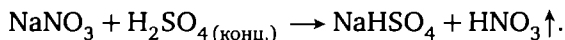
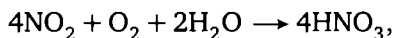
1. Азотная кислота HNO_3 представляет собой бесцветную жидкость с резким удушливым запахом.

- (a) Является веществом молекулярного строения:

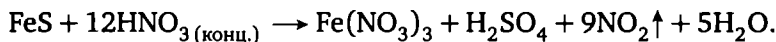
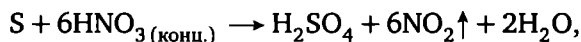
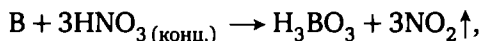


- (b) Является сильной одноосновной кислотой с $pK_a = -1,64$ при 25°C , полностью диссоциирует в водных растворах.

- (с) Образуется при растворении в воде смеси диоксида азота NO_2 и кислорода (промышленный метод) или при действии на твёрдые нитраты концентрированной серной кислоты:

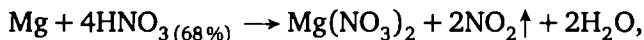


- (d) Является сильным окислителем — способна окислять почти все металлы и большинство неметаллов, различные халькогениды и прочие сложные вещества:

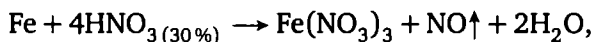


- (e) При восстановлении азотной кислоты всегда образуется газовая смесь, основным продукт зависит от силы восстановителя и концентрации кислоты.

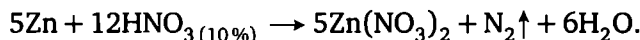
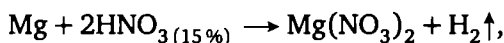
- i. В случае концентрированной азотной кислоты ($\omega \geq 60\%$) основным продуктом восстановления является диоксид азота:



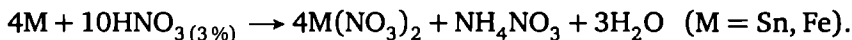
- ii. В случае азотной кислоты средней концентрации ($20\% \leq \omega \leq 60\%$) основным продуктом восстановления является монооксид азота:



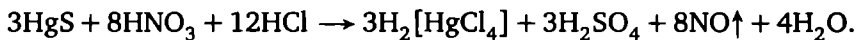
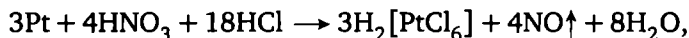
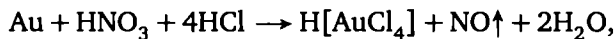
- iii. В случае разбавленной азотной кислоты ($10\% \leq \omega \leq 20\%$) в зависимости от силы восстановителя основными продуктами восстановления являются оксид азота (I), молекулярный азот или даже водород:



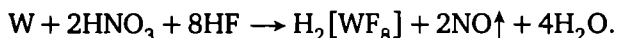
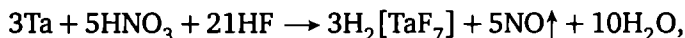
- iv. При использовании разбавленной азотной кислоты ($\omega < 5\%$) основным продуктом восстановления является соль аммония, при этом, как правило, образуется нитрат металла в невысокой степени окисления:



- (f) Смесь концентрированных азотной и соляной кислот (царская водка) способна растворять малоактивные металлы конца переходного ряда и сульфид ртути. При этом основным продуктом восстановления является монооксид азота:



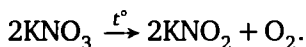
- (г) Смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот способна растворять кремний и многие тяжёлые переходные металлы начала ряда, образующие прочные фторидные комплексы:



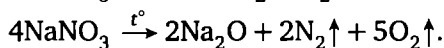
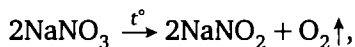
2. Соли азотной кислоты — нитраты:

- (а) Нитраты металлов термически неустойчивы, при повышенной температуре разлагаются с образованием различных продуктов.

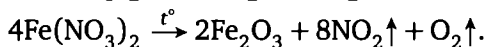
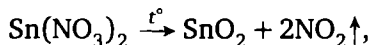
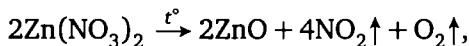
- i. Только при разложении нитрата калия образуется нитрит, обладающий более высокой термической устойчивостью:



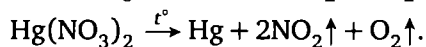
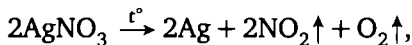
- ii. При разложении нитрата натрия протекают две параллельные реакции, приводящие к смеси продуктов:



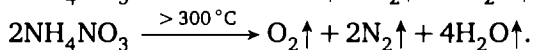
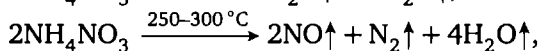
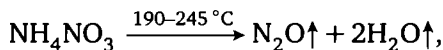
- iii. Нитраты лития, элементов второй и третьей групп, металлов средней активности разлагаются до оксидов. Данное направление процесса обусловлено тем, что температуры разложения соответствующих нитритов оказываются ниже, чем нитратов. При протекании процесса разложения также возможно повышение степени окисления металла:



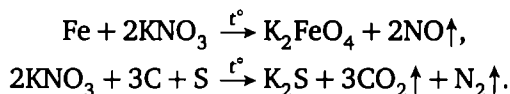
- iv. Нитраты малоактивных металлов разлагаются до простых веществ, поскольку их оксиды также неустойчивы при нагревании:



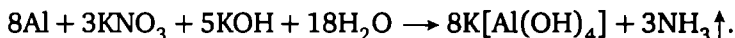
- v. Нитрат аммония разлагается с образованием различных продуктов в зависимости от температуры:



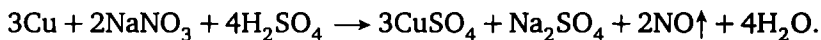
- (b) Твёрдые нитраты являются очень мощными окислителями, способными взрываться при нагревании с восстановителями:



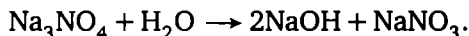
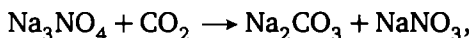
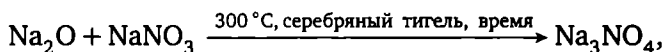
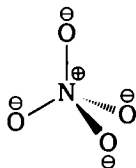
- (c) Нейтральные или щелочные водные растворы нитратов практически не проявляют окислительных свойств, восстанавливаясь только под действием очень сильных восстановителей:



- (d) Подкисленные водные растворы нитратов проявляют окислительные свойства, переводя многие малоактивные металлы в нитраты:



- (e) Спеканием нитратов с оксидами щелочных металлов получены ортонитраты NO_4^{3-} , устойчивые лишь в твёрдом виде:

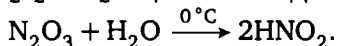
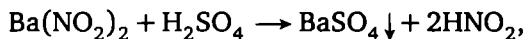


3. Азотистая кислота представляет собой слабую одноосновную кислоту с $pK_a = 3,40$ при 25°C , известную только в разбавленных водных растворах.

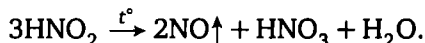


- (b) Водные растворы азотистой кислоты окрашены в голубой цвет.

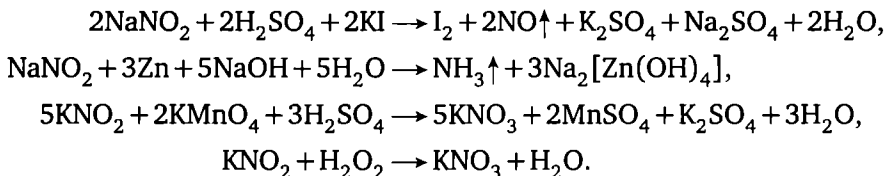
- (c) Образуется при растворении оксида азота (III) в холодной воде или в ходе обменных взаимодействий:



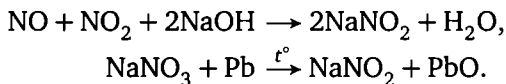
- (d) Азотистая кислота в водных растворах неустойчива, легко диспропорционирует при повышенной температуре:



- (e) Азотистая кислота и нитриты могут являться как окислителями, так и восстановителями:

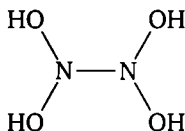


- (f) Нитриты металлов образуются при восстановлении нитратов с помощью свинца или в ходе сопропорционирования монооксида и диоксида азота в щелочной среде:

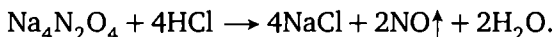


4. Нитрокислотная кислота $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, соли — нитроксилаты $\text{N}_2\text{O}_4^{4-}$.

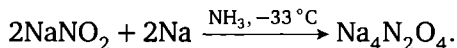
- (a) Структурная формула нитрокислотной кислоты:



- (b) Очень неустойчива, при попытке получения разлагается на воду и монооксид азота:

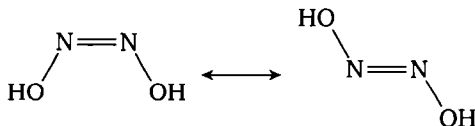


- (c) Жёлтый нитроксилат натрия $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$ образуется при восстановлении нитрита натрия NaNO_2 натрием в жидком аммиаке:

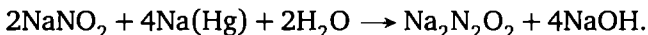


5. Гипоазотистая (азотноватистая) кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, соли — гипонитриты $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$.

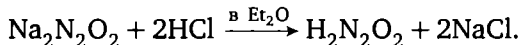
- (a) Структурная формула гипоазотистой кислоты:



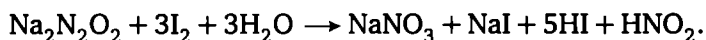
- (b) Соли гипоазотистой кислоты — гипонитриты — образуются при восстановлении нитритов с помощью амальгамы натрия $\text{Na}(\text{Hg})$:



- (c) Гипоазотистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ образуется при взаимодействии гипонитрита натрия с хлороводородом в абсолютном диэтиловом эфире $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$:



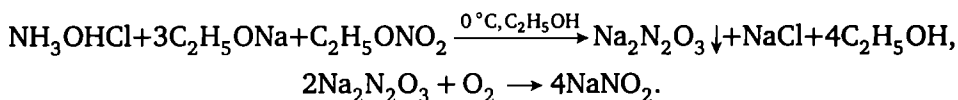
- (d) Гипоазотистая кислота и её соли проявляют ярко выраженные восстановительные свойства:



- (e) При повышенной температуре разлагается с образованием оксида азота (I) и воды:

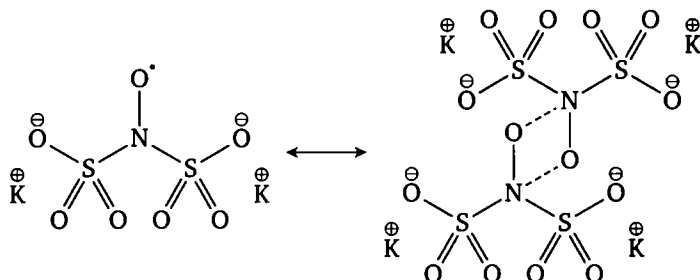


6. В безводном этиловом спирте при охлаждении синтезирован оксогипонитрит натрия $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$, имеющий тривиальное название «соль Анжели»:

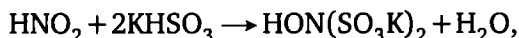


7. Нитрозилдисульфонат калия $[\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2]_2$, или соль Фреми, представляет собой неустойчивое твёрдое вещество жёлтого цвета, являющееся радикалом и существующее в виде димера.

- (a) Структурная формула соли Фреми и её мономера:



- (b) Получение соли Фреми осуществляется в две стадии исходя из азотистой кислоты и гидросульфита калия с последующим добавлением перманганата калия в качестве окислителя:



- (c) При комнатной температуре соль разлагается в течение нескольких часов, в вакууме сохраняется в течение неограниченного времени.
- (d) Соль Фреми используется для окисления фенолов до хинонов в исключительно мягких условиях (вода/спирт или вода/ацетон) с выходом выше 95 %.

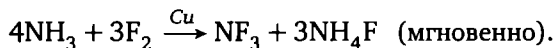
Галогениды и оксогоалогениды азота

1. Пентагалогениды азота NHal_5 не существуют, поскольку атом азота может образовать не более 4 ковалентных связей — 3 по обменному механизму и 1 по донорно-акцепторному.

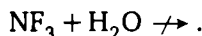
2. Устойчивость тригалогенидов азота NHal_3 уменьшается в ряду от трифторида NF_3 к трийодиду NI_3 .

3. Трифторид азота NF_3 .

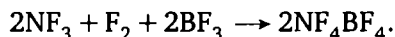
(а) Образуется при окислении аммиака молекулярным фтором:



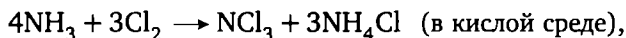
(б) Не растворяется в воде, устойчив к гидролизу:



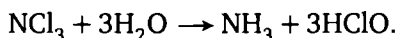
(с) В присутствии молекулярного фтора и кислот Льюиса способен образовывать соли тетрафтораммония NF_4^+ :



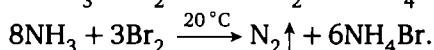
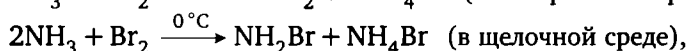
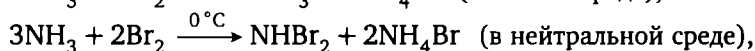
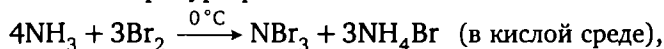
4. При окислении водного раствора аммиака хлором в зависимости от кислотности среды могут образовываться различные хлорамины:



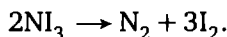
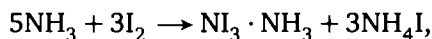
5. Трихлорид азота NCl_3 медленно разлагается водой с образованием аммиака и хлорноватистой кислоты HClO :



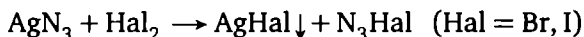
6. Бромамины обладают существенно более низкой устойчивостью, при комнатной температуре разлагаются:



7. Иодид азота в виде сольвата образуется при взаимодействии иода с концентрированным водным раствором аммиака. В сухом виде взрывается от малейшего прикосновения:



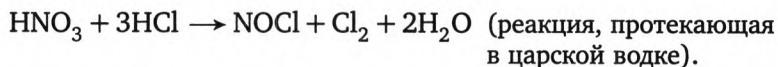
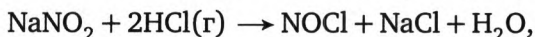
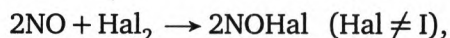
8. Известны бромазид N_3Br и иодазид N_3I — галогенпроизводные азотистоводородной кислоты:



9. Оксогалогениды азота (III).

(а) Известны все оксогалогениды азота NOHal , кроме NOI .

- (b) Основной метод получения оксогоалогенидов азота — взаимодействие монооксида азота NO с соответствующим галогеном:

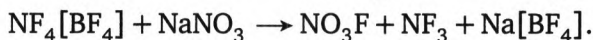
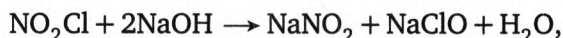
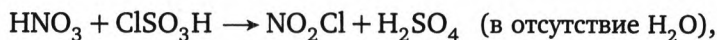


- (c) Оксогоалогениды азота (III) легко гидролизуются водой до азотистой и соответствующей галогеноводородной кислот:



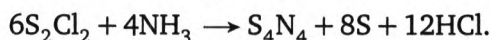
10. Оксогоалогениды азота (V).

- (a) Известны ковалентный хлорид нитроила NO_2Cl и нитроксилфторид NO_3F :

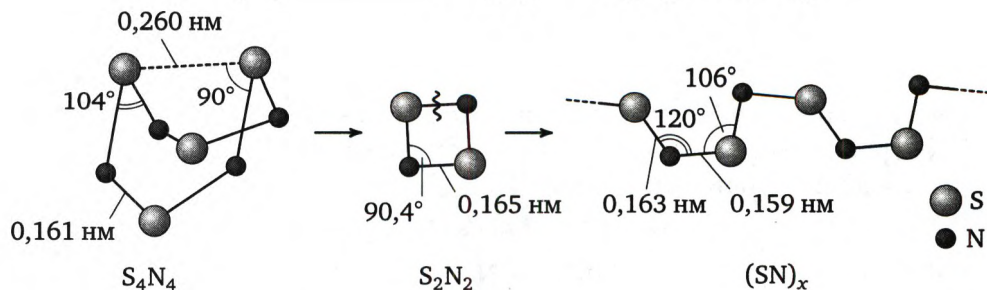
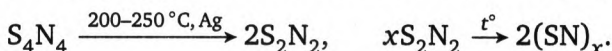


Соединения азота и серы

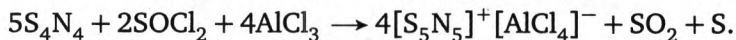
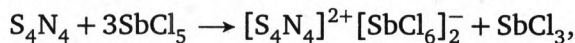
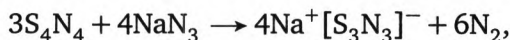
1. Известен нитрид серы S_4N_4 , образующийся при взаимодействии хлорида серы S_2Cl_2 с аммиаком NH_3 или хлоридом аммония NH_4Cl :



2. При нагревании S_4N_4 образуется сначала циклический димер S_2N_2 , а после — полимер $(\text{SN})_x$, обладающий высокой электропроводностью:



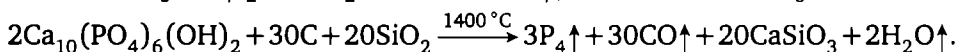
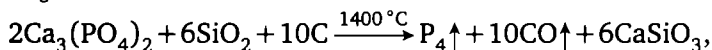
3. Фрагменты $(\text{SN})_x$ входят в состав большого числа соединений:



13.2. Химия соединений фосфора

Получение фосфора

1. Основные минералы — фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$.
2. В основном используются химические методы получения, основанные на восстановлении фосфатов с помощью угля. Добавляемый диоксид кремния позволяет связать оксид кальция в более легкоплавкий силикат CaSiO_3 :

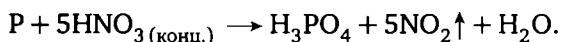
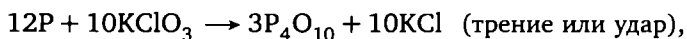
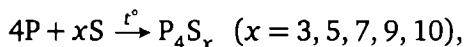
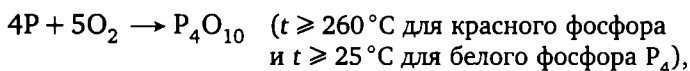
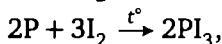
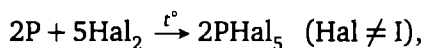


Аллотропные модификации фосфора

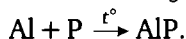
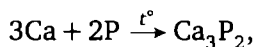
1. **Белый фосфор** P_4 представляет собой белое токсичное воскообразное вещество, обладающее высокой реакционной способностью: он самовоспламеняется на воздухе и диспропорционирует в щёлочи.
2. **Красный фосфор** P представляет собой красное слаботоксичное нелетучее вещество, самовоспламеняющееся при 260°C .
3. **Чёрный фосфор** P представляет собой чёрные нелетучие кристаллы, нерастворимые ни в одном растворителе и не горящие на воздухе.

Свойства простого вещества

1. Чёрный фосфор химически инертен.
2. Красный и белый фосфор взаимодействуют с активными неметаллами¹:

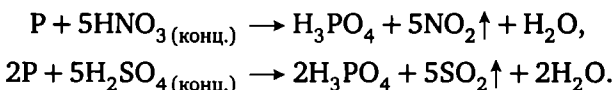


3. Красный и белый фосфор при повышенной температуре способны взаимодействовать с металлами, образуя фосфиды:

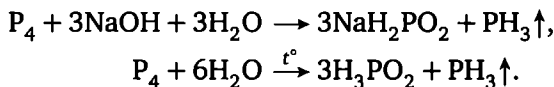


¹ При описании свойств простого вещества в реакциях, характерных как для белого фосфора P_4 , так и для красного фосфора P , здесь и далее будет использоваться символ P .

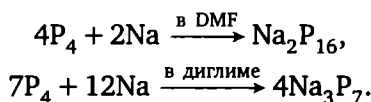
4. Белый и красный фосфор растворяются в кислотах-окислителях, превращаясь в фосфорную кислоту H_3PO_4 :



5. Белый фосфор P_4 способен диспропорционировать в горячей воде и щелочах:



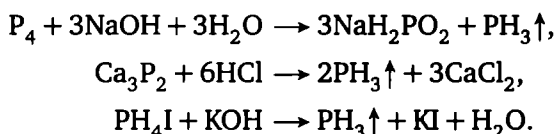
6. Белый фосфор P_4 способен реагировать с щелочными металлами с образованием фосфидов, содержащих анионы Цинтля P_7^{3-} и P_{16}^{2-} :



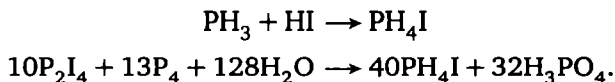
Бинарные соединения фосфора и водорода

1. Фосфин PH_3 представляет собой бесцветный ядовитый газ с запахом тухлой рыбы.

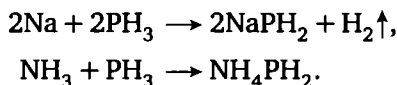
- (а) Образуется при диспропорционировании белого фосфора в щелочи, гидролизе фосфидов и действии щёлочи на соли фосфония:



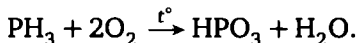
- (б) Проявляет очень слабые основные свойства с $pK_b = 27,40$ при 25°C , образуя малоустойчивые соли фосфония PH_4^+ :



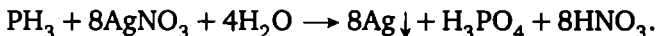
- (с) Проявляет очень слабые кислотные свойства с $pK_a = 28,80$ при 25°C , образуя малоустойчивые фосфиниды PH_2^- :



- (д) Легко окисляется кислородом с образованием метафосфорной кислоты HPO_3 :

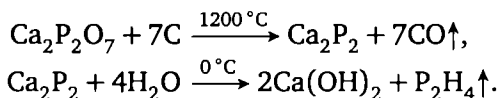


- (е) Проявляет ярко выраженные восстановительные свойства:

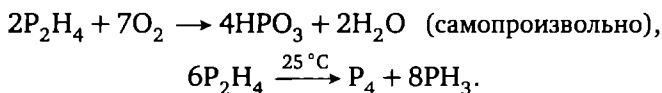


2. Дифосфин P_2H_4 представляет собой бесцветный ядовитый крайне неустойчивый газ.

(а) Дифосфин образуется при гидролизе фосфида кальция Ca_2P_2 , образующегося при восстановлении пирофосфата углеродом:



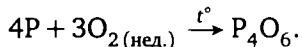
(б) При комнатной температуре дифосфин самовоспламеняется на воздухе и разлагается на фосфин и белый фосфор в отсутствие кислорода:



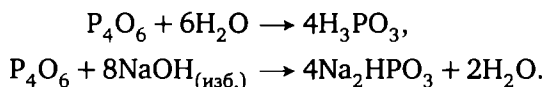
Бинарные соединения фосфора и кислорода

1. Триоксид фосфора P_4O_6 представляет собой токсичное твёрдое вещество белого цвета.

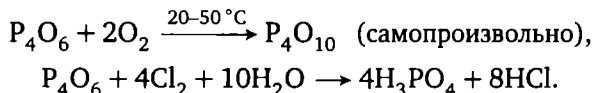
(а) Триоксид фосфора образуется при контролируемом окислении фосфора недостатком кислорода:



(б) Является типичным кислотным оксидом: реагирует с водой и щелочами с образованием фосфористой кислоты и её солей — фосфитов:

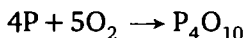


(с) Вещество проявляет сильные восстановительные свойства, легко переходя в соединение пятивалентного фосфора:



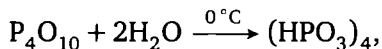
2. Пентаоксид фосфора P_4O_{10} представляет собой твёрдое вещество белого цвета, легко распыляющееся на воздухе.

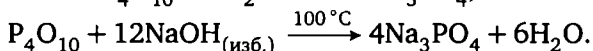
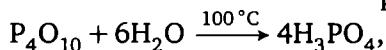
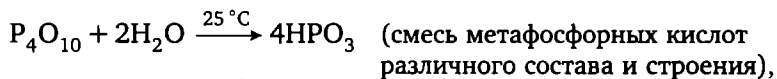
(а) Образуется при окислении фосфора избытком кислорода:



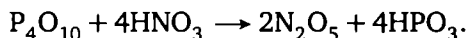
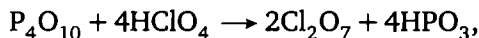
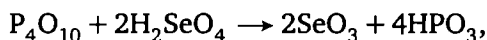
($t \geq 260^\circ C$ для красного фосфора и $t \geq 25^\circ C$ для белого фосфора P_4)

(б) Является типичным кислотным оксидом: реагирует с водой и щелочами с образованием фосфорных кислот различного состава и их солей — фосфатов:

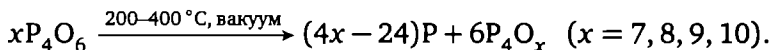




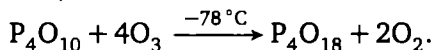
(с) Является сильнейшим водоотнимающим агентом:



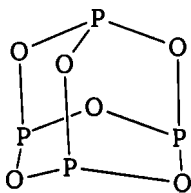
3. Также известны и другие оксиды фосфора — P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 , являющиеся продуктами диспропорционирования триоксида фосфора при повышенной температуре в вакууме:



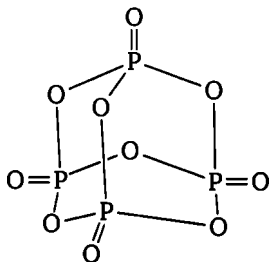
4. Известен озонид P_4O_{18} , образующийся при окислении высшего оксида фосфора озоном при -78°C :



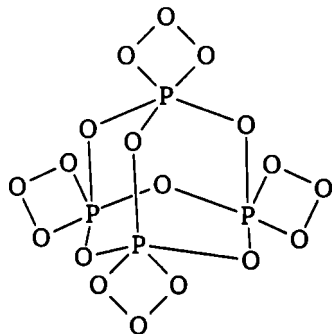
5. Оксиды и озонид фосфора обладают молекулярным строением:



P_4O_6



P_4O_{10}

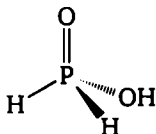


P_4O_{18}

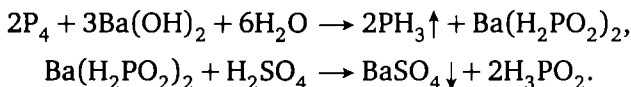
Оксокислоты фосфора и их соли

1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 представляет собой бесцветное твёрдое вещество, хорошо растворимое в воде.

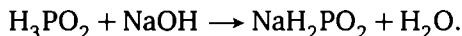
(а) Фосфорноватистая кислота имеет молекулярное строение, в её структуре присутствуют две связи $\text{P}-\text{H}$, не диссоциирующие в водных растворах:



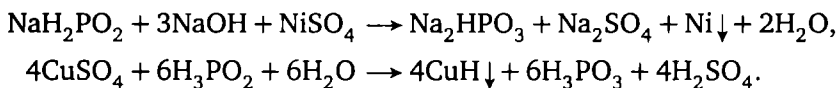
- (b) Её соли — гипофосфиты — образуются при диспропорционировании белого фосфора в щёлочи. В результате обменных реакций они превращаются в кислоту:



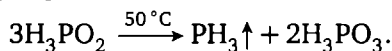
- (c) Представляет собой достаточно сильную одноосновную кислоту с $pK_a = 1,20$ при 25°C , образующую один ряд солей — гипофосфитов:



- (d) Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты являются очень сильными восстановителями:

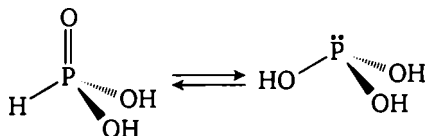


- (e) При нагревании до 50°C диспропорционирует на фосфин и фосфористую кислоту H_3PO_3 :

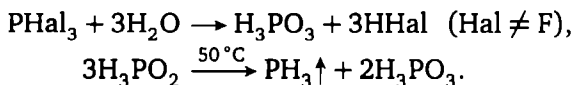


2. Фосфористая кислота H_3PO_3 представляет собой бесцветное твёрдое вещество, хорошо растворимое в воде.

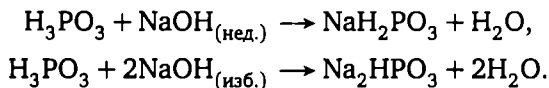
- (a) Фосфористая кислота имеет молекулярное строение, в её структуре присутствует одна связь $\text{P}-\text{H}$, которая не диссоциирует в водных растворах:



- (b) Образуется при гидролизе некоторых тригалогенидов фосфора PHal_3 и термическом разложении фосфорноватистой кислоты:

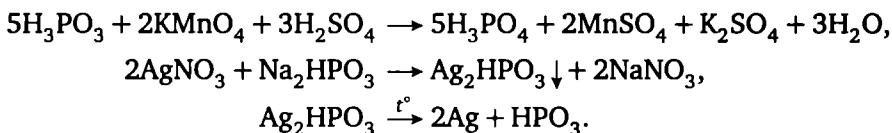


- (c) Представляет собой двухосновную кислоту средней силы с $pK_{a_1} = 2,00$, $pK_{a_2} = 6,70$ при 25°C , образующую два ряда солей — фосфитов и гидрофосфитов:

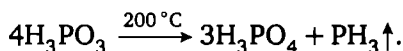


- (d) Проявляет выраженные восстановительные свойства, однако более слабые, чем у фосфорноватистой кислоты. Фосфит серебра разла-

гается лишь при нагревании, в то время как гипофосфит вообще не получен:

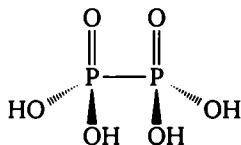


(е) При нагревании до 200 °С диспропорционирует на фосфин и кислоту H_3PO_4 :

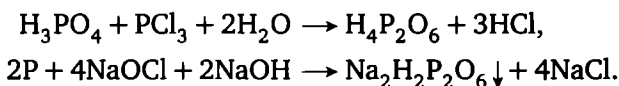


3. Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в холодной воде.

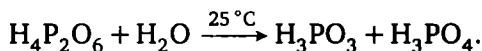
(а) Фосфорноватая кислота имеет молекулярное строение, в её структуре присутствует связь $\text{P}-\text{P}$:



(б) Фосфорноватая кислота и её соли — гипофосфаты — образуются при сопропорционировании соединений фосфора в степенях окисления +3 и +5 и при окислении красного фосфора в щелочной среде:

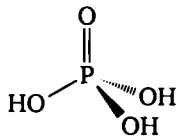


(с) Её водные растворы неустойчивы даже при комнатной температуре:

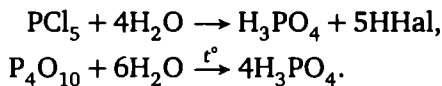


4. Ортофосфорная (фосфорная) кислота H_3PO_4 представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде.

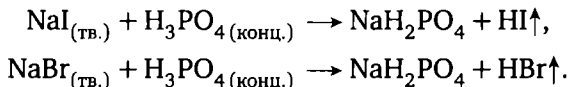
(а) Фосфорная кислота имеет молекулярное строение, все OH -группы диссоциируют в водных растворах:



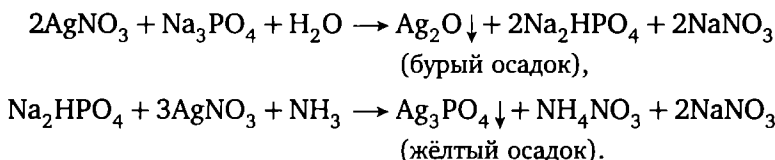
(б) Образуется при гидролизе пентагалогенидов фосфора PNaI_5 или при длительном кипячении высшего оксида фосфора в воде:



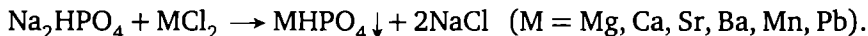
- (с) Представляет собой трёхосновную кислоту средней силы с $pK_{a_1}=2,15$, $pK_{a_2}=7,21$, $pK_{a_3}=12,30$ при 25°C , образующую три ряда солей.
- (d) Для фосфорной кислоты и её солей не характерно проявление окислительных свойств, поскольку степень окисления $+5$ для фосфора является наиболее устойчивой:



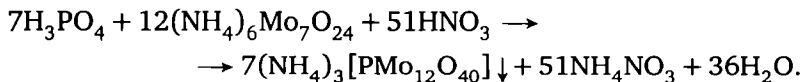
- (е) Средние фосфаты имеют сильнощелочную реакцию среды вследствие гидролиза, что осложняет получение многих малорастворимых солей:



- (f) Растворимые средние фосфаты образуют щелочные металлы, за исключением лития.
- (g) Гидрофосфаты имеют слабощелочную реакцию среды вследствие гидролиза, при этом растворимы только соли щелочных металлов, кроме лития:

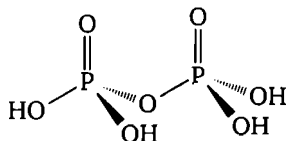


- (h) Дигидрофосфаты имеют слабокислую реакцию среды вследствие гидролиза, растворимы соли всех металлов.
- (i) Для обнаружения различных фосфатов в аналитической химии используется «молибденовая жидкость», образующая жёлтый кристаллический осадок аммонийной соли фосформолибденовой гетерополиокислоты:

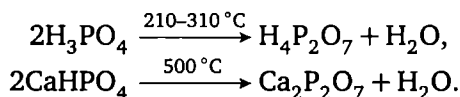


5. Пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

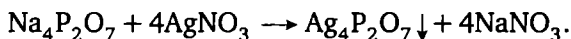
- (а) Пирофосфорная кислота имеет молекулярное строение, представляет собой продукт конденсации двух молекул ортофосфорной кислоты:



- (b) Пирофосфорная кислота и её соли образуются при нагревании ортофосфорной кислоты и гидроортофосфатов:

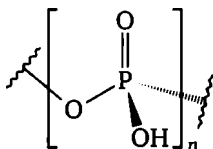


- (c) Некоторые соли пирофосфорной кислоты плохо растворимы в воде, например белый пирофосфат серебра $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$:

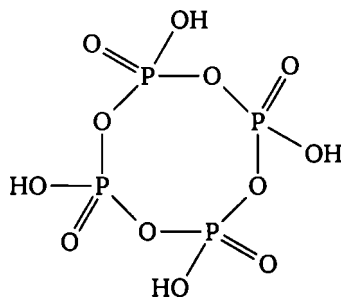


6. Метафосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_n$ представляет собой бесцветную стекловидную массу, легко растворимую в воде.

- (a) Известны как линейные полимерные формы с большим значением n , так и циклические, где $3 \leq n \leq 8$.

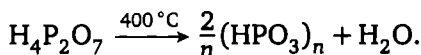


Полимерное звено $(\text{HPO}_3)_n$

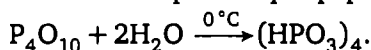


Циклическая тетраметафосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_n$

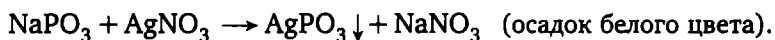
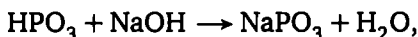
- (b) Метафосфорная кислота образуется при обезвоживании пирофосфорной кислоты при 400°C :



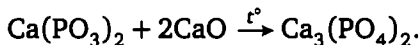
- (c) При аккуратном гидролизе высшего оксида фосфора в холодной воде образуется циклическая тетраметафосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_4$:



- (d) Известны разнообразные метафосфаты, некоторые из них, например метафосфат серебра, плохо растворимы в воде:

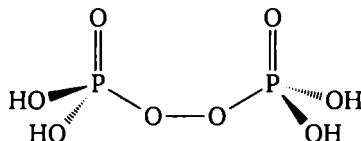
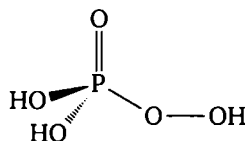


- (e) Метафосфаты устойчивы в водных растворах, однако при спекании с щелочными реагентами легко переходят в ортофосфаты:

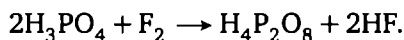


7. Помимо классических кислот фосфора, также известны неустойчивые пероксокислоты — пероксомонофосфорная H_3PO_5 и пероксодифосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$.

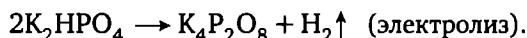
(а) Пероксомонофосфорная и пероксодифосфорная кислоты содержат в своём составе пероксидную группу $-\text{O}-\text{O}-$:



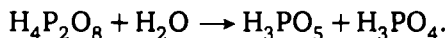
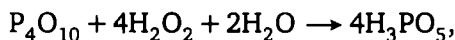
(b) Пероксодифосфорная кислота образуется при действии молекулярного фтора на фосфорную кислоту или в ходе обменной реакции из соли:



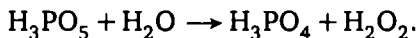
(c) Удобным способом получения пероксодифосфата калия является электролиз насыщенного водного раствора гидрофосфата калия:



(d) Пероксомонофосфорная кислота получается при растворении высшего оксида фосфора в концентрированном перексиде водорода или при аккуратном гидролизе $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$:



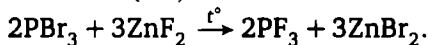
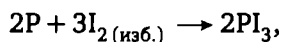
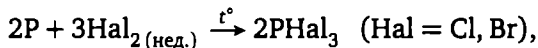
(e) Пероксомонофосфорная кислота со временем превращается в фосфорную:



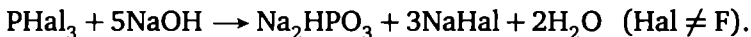
Соединения фосфора с галогенами

1. Тригалогениды фосфора PHal_3 .

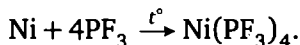
(а) Все тригалогениды фосфора, кроме фторида, можно получить прямым взаимодействием. Синтез трифторида осуществляют с помощью обменной реакции:



- (b) Тригалогениды фосфора, за исключением фторида, легко гидролизуются водой и водными растворами щелочей:



- (c) Трифторид фосфора PF_3 устойчив к гидролизу и образует устойчивые комплексы с *d*-металлами, напоминающие карбонильные:



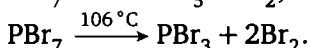
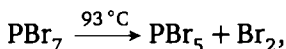
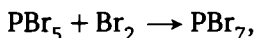
2. Пентагалогениды фосфора $\text{P}(\text{Hal})_5$.

- (a) Известны все пентагалогениды фосфора, за исключением иодида. Для их синтеза в основном используют прямое взаимодействие:

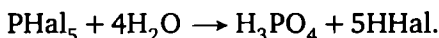


- (b) Пентахлорид и пентабромид фосфора в газообразном состоянии состоят из молекул, а в твёрдом представляют собой вещества ионного строения: $\text{PCl}_5 \equiv [\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, $\text{PBr}_5 \equiv [\text{PBr}_4]^+[\text{Br}]^-$.

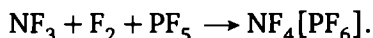
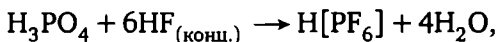
- (c) Известен также рубиново-красный ионный $\text{PBr}_7 \equiv [\text{PBr}_4]^+[\text{Br}_3]^-$, образующийся при взаимодействии пентабромида фосфора с избытком брома:



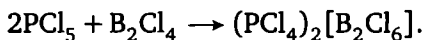
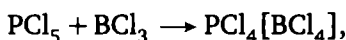
- (d) Все пентагалогениды фосфора неустойчивы к гидролизу:



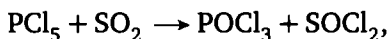
- (e) Пентафторид фосфора PF_5 является сильной кислотой Льюиса, способной образовывать комплексную гексафторофосфорную кислоту и её соли:



- (f) Пентахлорид фосфора проявляет свойства основания Льюиса, образуя соли с катионом PCl_4^+ :

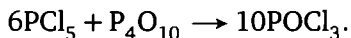
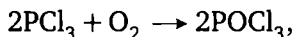


- (g) Пентахлорид фосфора является мощным хлорирующим агентом:



3. Оксохлорид фосфора (хлористый фосфорил) POCl_3 .

- (а) Образуется при окислении трихлорида фосфора или реакции высшего оксида и пентахлорида фосфора:

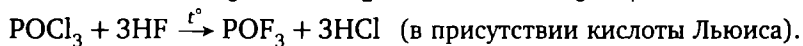
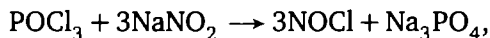


- (б) При растворении в воде легко гидролизуется до фосфорной кислоты:



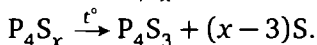
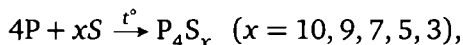
- (с) Является мощным хлорирующим агентом, широко используется в органическом синтезе.

- (d) Оксохлорид фосфора используется для получения различных оксогологенидов:

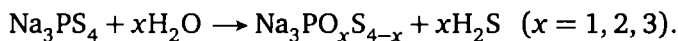
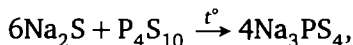


Соединения фосфора с серой и азотом

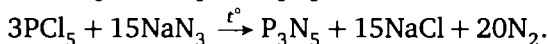
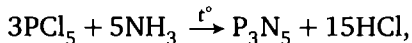
1. Смесь различных сульфидов фосфора образуется при взаимодействии простых веществ. При дальнейшем нагревании они разлагаются до наиболее устойчивого P_4S_3 :



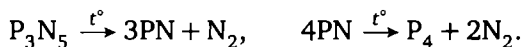
2. При взаимодействии высшего кислотного сульфида фосфора P_4S_{10} с сульфидами щелочных металлов образуются тиофосфаты, постепенно гидролизующиеся водой:



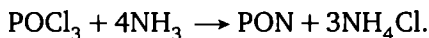
3. Известен нитрид фосфора P_3N_5 , образующийся при взаимодействии пентахлорида фосфора и аммиака или азиды натрия при повышенной температуре:



4. При температуре выше 850°C нитрид фосфора постепенно разлагается до простых веществ:

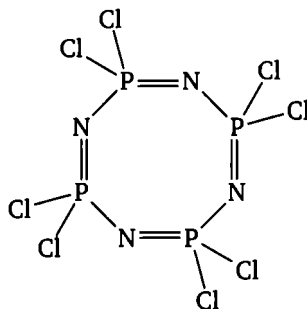
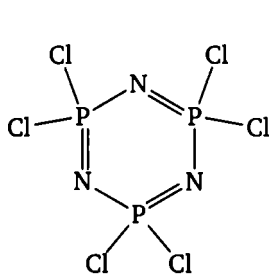
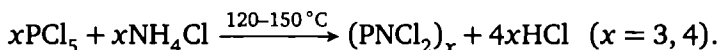


5. При взаимодействии хлористого фосфорила с аммиаком образуется оксонитрид фосфора PON :

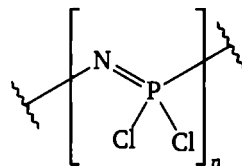


6. Известны различные олиго- и полидихлорфосфазены $(\text{PNCl}_2)_x$.

(а) При взаимодействии пентахлорида фосфора с хлоридом аммония при небольшом нагревании образуется смесь тримера и тетрамера циклического строения:



Циклические олигодихлорфосфазены
 $(\text{PNCl}_2)_3$ и $(\text{PNCl}_2)_4$

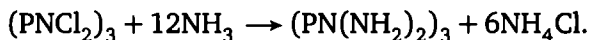
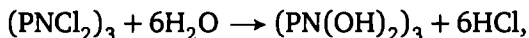


Мономерное звено
полидихлорфосфазена
 $(\text{PNCl}_2)_x$

(b) При повышении температуры до 250°C циклические олигомеры превращаются в линейный полимер $(\text{PNCl}_2)_n$:



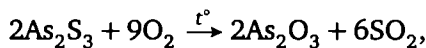
(с) Циклический гексахлорфосфазен представляет собой ароматическое соединение, склонное к реакциям нуклеофильного замещения:



13.3. Химия соединений мышьяка

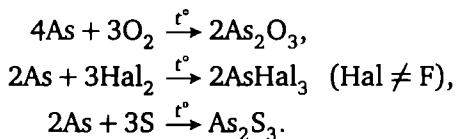
Получение мышьяка

1. Основные минералы — реальгар As_4S_4 , арсенопирит FeAsS , аурипигмент As_2S_3 , скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. В основном используются химические методы получения, заключающиеся в окислительном обжиге сульфидов с последующим восстановлением из оксида с помощью угля:

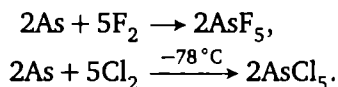


Свойства простого вещества

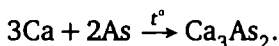
1. При взаимодействии с большинством активных неметаллов мышьяк образует соединения в степени окисления +3:



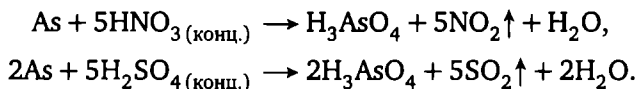
2. При взаимодействии простого вещества с хлором при -78°C и фтором образуются галогениды пентавалентного мышьяка:



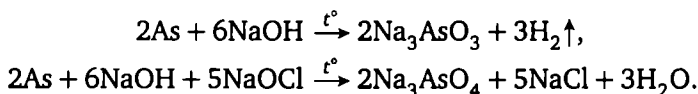
3. Мышьяк взаимодействует с активными металлами с образованием арсенидов:



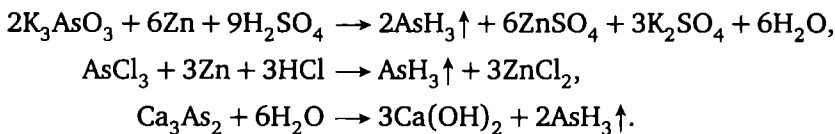
4. Концентрированные кислоты-окислители переводят мышьяк в мышьяковую кислоту H_3AsO_4 :



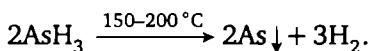
5. Мышьяк растворяется в расплаве щёлочи с образованием арсенита (III), в то время как при добавлении окислителя образуется арсенат (V):

**Водородное соединение мышьяка — арсин AsH_3**

1. Основным методом получения арсина является восстановление соединений мышьяка цинком в кислой среде, однако также можно использовать гидролиз арсенидов:



2. Способность арсина разлагаться при нагревании нашла широкое применение в криминалистике (проба Марша) для обнаружения соединений мышьяка (см. рис. 13.1):



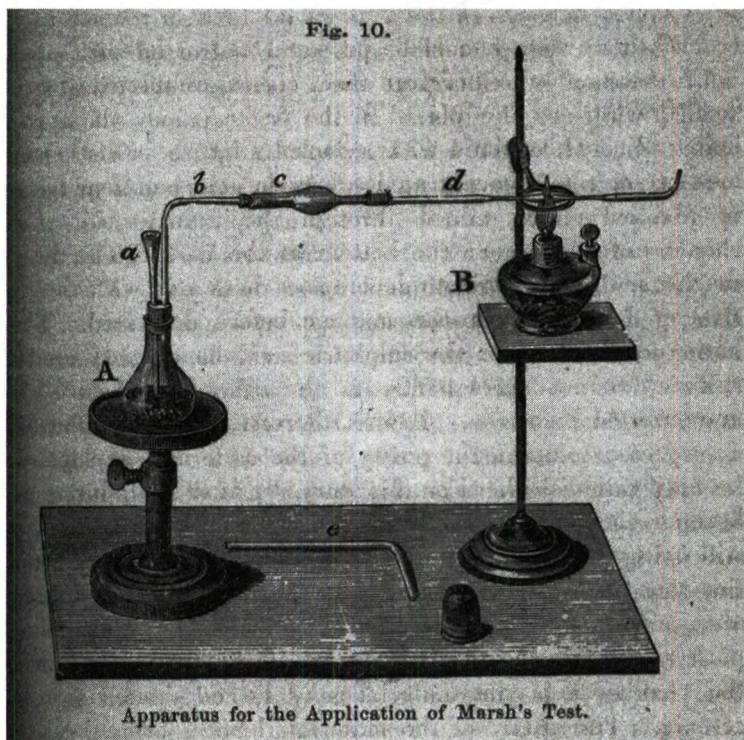
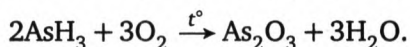
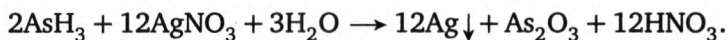


Рис. 13.1. Схема установки для проведения пробы Марша — в колбе слева идёт восстановление соединений мышьяка с помощью цинка в кислой среде до арсина, который далее разлагается при нагревании в стеклянной трубке

3. Арсин легко окисляется кислородом воздуха до триоксида мышьяка:



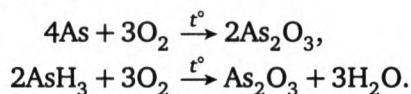
4. Проявляет сильные восстановительные свойства, восстанавливая многие тяжёлые переходные металлы из их солей:



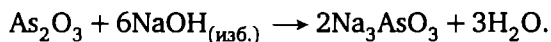
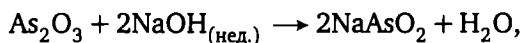
Бинарные соединения мышьяка и кислорода

1. Триоксид мышьяка As_2O_3 представляет собой белый порошок или бесцветную стекловидную массу, практически нерастворимую в воде.

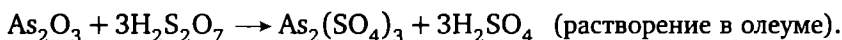
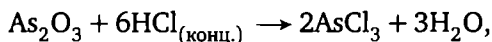
(а) Триоксид мышьяка образуется при окислении простого вещества или арсина кислородом:



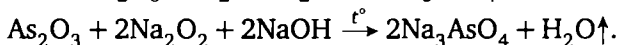
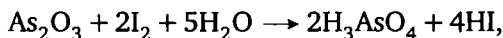
- (b) Для триоксида мышьяка характерны преимущественно кислотные свойства — в реакциях с щелочами он образует арсениты:



- (c) Трёхвалентный мышьяк может образовывать достаточно неустойчивые ковалентные катионные производные, устойчивые в неводных средах:

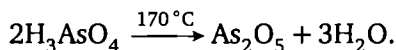


- (d) Для триоксида мышьяка характерны ярко выраженные восстановительные свойства:

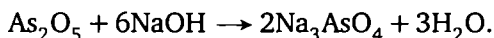
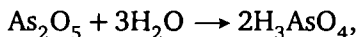


2. Пентаоксид мышьяка As_2O_5 представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде.

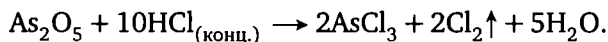
- (a) Удобным методом получения пентаоксида мышьяка является термическое разложение мышьяковой кислоты:



- (b) Проявляет типичные кислотные свойства, взаимодействует с водой с образованием мышьяковой кислоты, а в щелочах даёт её соли — арсенаты:



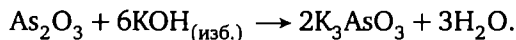
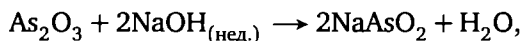
- (c) Проявляет сильные окислительные свойства, восстанавливаясь, как правило, до соединений трёхвалентного мышьяка:



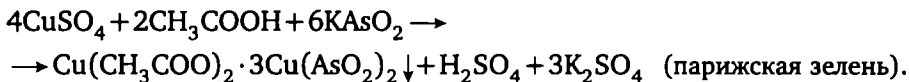
Оксокислоты мышьяка и их соли

1. Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 представляет собой вещество, известное только в водных растворах.

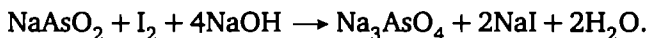
- (a) Соли мышьяковистой кислоты — арсениты — получают растворением триоксида мышьяка в щелочах:



- (b) Растворимы в воде только арсениты щелочных металлов, в ходе обменных реакций зачастую получают осадки окрашенных арсенитов:

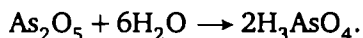
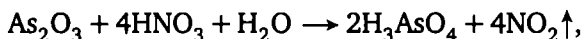
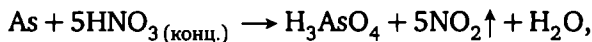


- (c) Арсениты проявляют восстановительные свойства, превращаясь в мышьяковую кислоту или её соли — арсенаты:

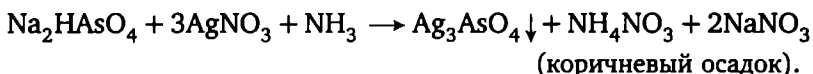


2. Мышьяковая кислота H_3AsO_4 представляет собой бесцветное твёрдое вещество, хорошо растворимое в воде.

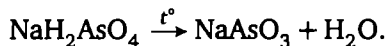
- (a) Образуется при растворении простого вещества или его триоксида в кислотах-окислителях, а также при растворении высшего оксида в воде:



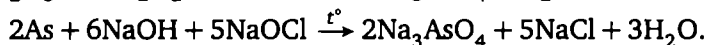
- (b) Является трёхосновной кислотой средней силы с $pK_{a_1} = 2,25$, $pK_{a_2} = 6,77$, $pK_{a_3} = 11,53$ при 25°C , образующей три ряда солей.
- (c) Средние арсенаты обладают сильнощелочной реакцией среды вследствие гидролиза, соли некоторых металлов плохо растворяются в воде:



- (d) При нагревании дигидроарсенаты превращаются в циклические или полимерные метаарсенаты, построенные аналогично метафосфатам:



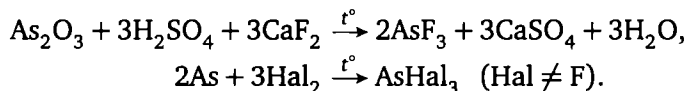
- (e) Арсенаты щелочных металлов удобно получать окислением мышьяка, триоксида мышьяка или арсенитов в щелочном расплаве:



¹ По одной из версий, именно зеленью Шееле, были окрашены обои в доме на острове Святой Елены, где долгое время жил в ссылке Наполеон.

Бинарные соединения мышьяка и галогенов**1. Тригалогениды мышьяка AsHal_3 .**

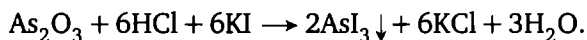
- (а) Трифторид мышьяка образуется при действии на оксид As_2O_3 фтороводорода, генерируемого *in situ*, в то время как остальные галогениды получают прямым взаимодействием:



- (б) Тригалогениды мышьяка обратимо гидролизуются водой:

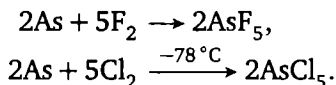


- (с) Трииодид мышьяка можно получить осаждением из солянокислого раствора:

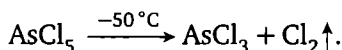
**2. Пентагалогениды мышьяка AsF_5 и AsCl_5 .**

- (а) В настоящее время получены только пентафторид и пентахлорид мышьяка.

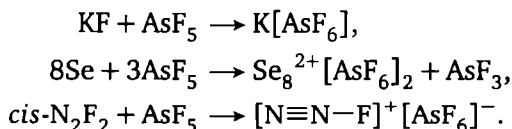
- (б) Оба вещества получают прямым взаимодействием, однако в случае AsCl_5 требуется охлаждение до -78°C :



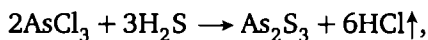
- (с) При повышении температуры до -50°C пентахлорид мышьяка разлагается до трихлорида:

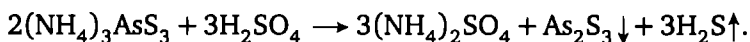
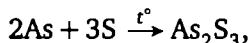


- (д) Пентафторид мышьяка AsF_5 является очень сильной кислотой Льюиса:

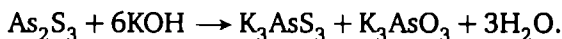
**Бинарные соединения мышьяка и серы****1. Трисульфид мышьяка As_2S_3 представляет собой твёрдое вещество тёмно-жёлтого цвета, нерастворимое в воде и кислотах-неокислителях.**

- (а) Образуется при действии на соли трёхвалентного мышьяка сероводородом, при спекании простых веществ и при подкислении растворов тиоарсенитов:





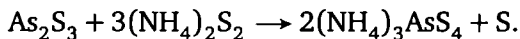
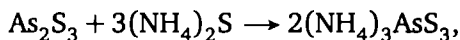
- (b) Легко растворяется в щелочах с образованием смеси арсенита и тиоарсенита:



- (c) Растворяется в концентрированных кислотах-окислителях с образованием мышьяковой кислоты:

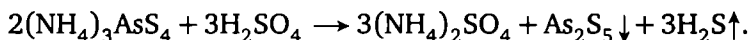
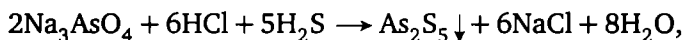


- (d) Будучи кислотным сульфидом, легко растворяется в водных растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов или аммония, образуя тиоарсениты или тиоарсенаты:

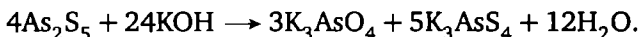


2. Пентасульфид мышьяка As_2S_5 представляет собой твёрдое вещество ярко-жёлтого цвета, нерастворимое в воде и кислотах-неокислителях.

- (a) Образуется при пропускании сероводорода через подкисленные растворы арсенатов или при подкислении тиоарсенатов:



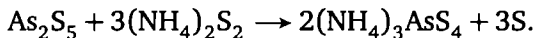
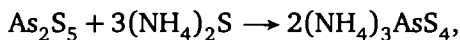
- (b) Легко растворяется в щелочах с образованием смеси арсената и тиоарсената:



- (c) Растворяется в концентрированных кислотах-окислителях с образованием мышьяковой кислоты:



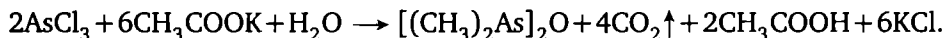
- (d) Будучи кислотным сульфидом, легко растворяется в водных растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов или аммония, образуя тиоарсенаты:



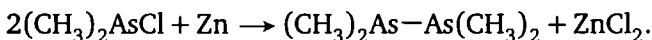
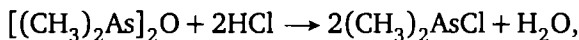
Углеродсодержащие производные мышьяка

1. Наиболее известным углеродсодержащим производным мышьяка является фрагмент *диметиларсил* $(\text{CH}_3)_2\text{As}^\cdot$, также известный как *какодил*.

2. Первым полученным соединением, содержащим связь C—As, является окись какодила, образующаяся при взаимодействии трихлорида мышьяка и водного раствора ацетата калия:



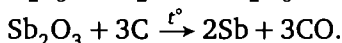
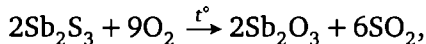
3. Из окиси какодила в несколько стадий можно получить и другие соединения, содержащие данный фрагмент:



13.4. Химия соединений сурьмы

Получение сурьмы

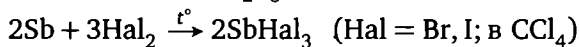
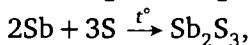
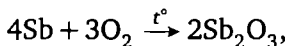
1. Основной минерал — антимонит Sb_2S_3 .
2. В основном используются химические методы получения, заключающиеся в окислительном обжиге сульфидов с последующим восстановлением из оксида с помощью угля:



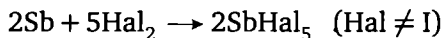
В избытке кислорода при 500°C также может образоваться и смешанный оксид сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_4 \equiv \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$.

Свойства простого вещества

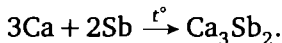
1. При взаимодействии с большинством активных неметаллов сурьма образует соединения в степени окисления +3:



2. Под действием активных галогенов превращается в пентагалогениды:



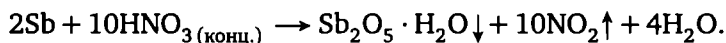
3. Сурьма взаимодействует с активными металлами с образованием антимонидов:



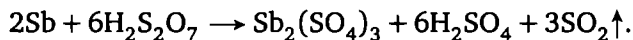
4. Вытесняет водород из концентрированной соляной кислоты, превращаясь в хлоридный комплекс трёхвалентной сурьмы:



5. Концентрированная азотная кислота переводит сурьму в гидратированный пентаоксид, также известный как сурьмяная кислота:

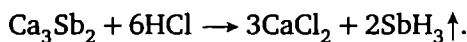
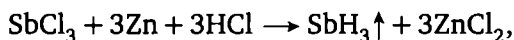


6. При растворении сурьмы в олеуме образуется ковалентный малоустойчивый сульфат $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, устойчивый лишь в неводной среде:

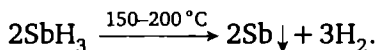


Водородное соединение сурьмы — стибин SbH_3

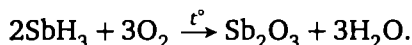
1. Основным методом получения стибина является восстановление соединений сурьмы цинком в кислой среде, однако также можно использовать гидролиз антимоидов:



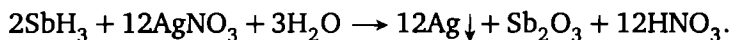
2. Способность стибина разлагаться при нагревании нашла широкое применение в криминалистике (проба Марша) для обнаружения соединений сурьмы:



3. Стибин легко окисляется кислородом воздуха до триоксида сурьмы:



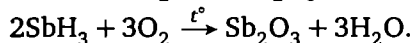
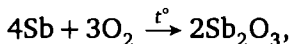
4. Проявляет сильные восстановительные свойства, восстанавливая многие тяжёлые переходные металлы из их солей:



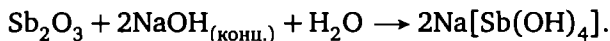
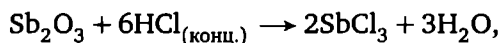
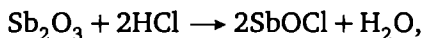
Бинарные соединения сурьмы и кислорода

1. Триоксид сурьмы Sb_2O_3 представляет собой белые кристаллы, практически нерастворимые в воде.

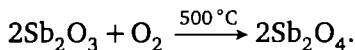
- (а) Триоксид сурьмы образуется при окислении простого вещества или стибина кислородом:



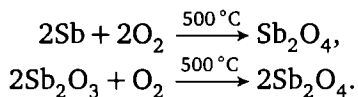
- (б) Будучи амфотерным соединением, способен растворяться как в кислотах, так и в щелочах:



- (с) При нагревании до 500 °С в сухом воздухе окисляется до смешанного оксида Sb_2O_4 :

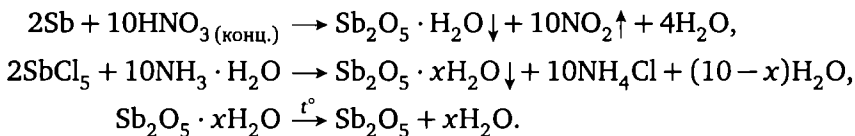


2. Смешанный оксид $\text{Sb}_2\text{O}_4 \equiv \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ является продуктом окисления сурьмы или триоксида сурьмы кислородом воздуха при 500 °С:

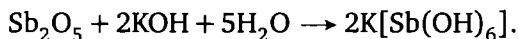


3. Пентаоксид сурьмы Sb_2O_5 представляет собой твёрдое вещество бледно-жёлтого цвета, плохо растворимое в воде.

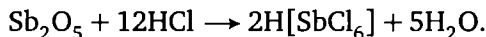
- (а) Образуется при прокаливании осадка гидратированного пентаоксида сурьмы, получаемого при окислении простого вещества или в результате обменных реакций:



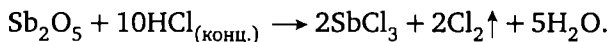
- (б) Проявляет типичные кислотные свойства: взаимодействует с щелочами с образованием солей сурьмяной кислоты — гексагидроксоантимонатов (V):



- (с) Растворяется в соляной кислоте средней концентрации с образованием комплексного гексахлороантимоната (V):



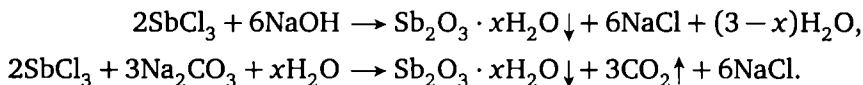
- (д) Пентаоксид сурьмы проявляет достаточно сильные окислительные свойства:



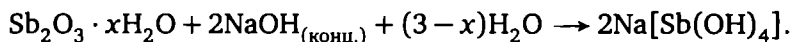
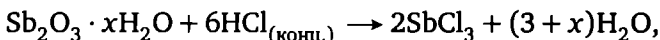
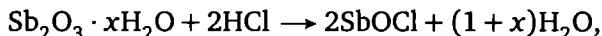
Гидратированные оксиды сурьмы и их производные

1. Гидратированный оксид сурьмы (III) $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета, обладающее переменным составом и нерастворимое в воде.

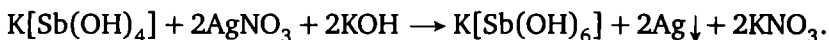
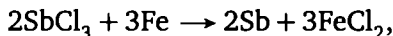
- (а) Образуется при действии щелочей или солей с основной реакцией среды на соли трёхвалентной сурьмы:



- (b) Проявляет амфотерные свойства, в кислотах образует производные антимонила SbO^+ или малоустойчивые соли трёхвалентной сурьмы, а в щелочах — тетрагидроксоантимониты:

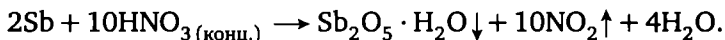
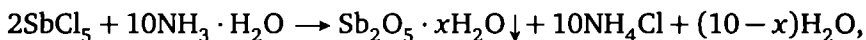


- (c) Для соединений трёхвалентной сурьмы характерна окислительно-восстановительная двойственность с преобладанием восстановительных свойств:

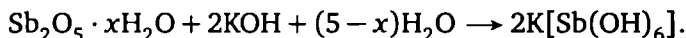


2. Гидратированный оксид сурьмы (V) $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бледно-жёлтое вещество, нерастворимое в воде.

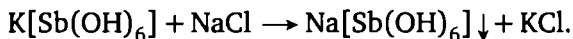
- (a) Образуется при растворении сурьмы в кислотах-окислителях и при действии щелочных реагентов на её пентахлорид:



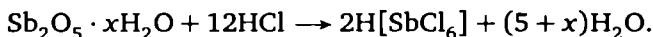
- (b) Проявляет типичные кислотные свойства: растворяется в щелочах с образованием гексагидроксоантимонатов:



- (c) Гексагидроксоантимонат-ион образует малорастворимую соль с натрием:



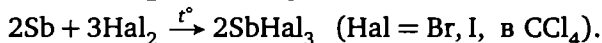
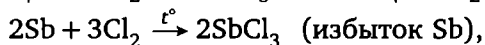
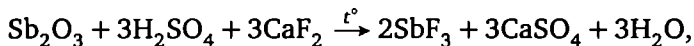
- (d) Гидратированный пентаоксид сурьмы растворяется в соляной кислоте с образованием комплекса:



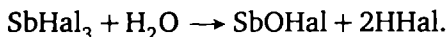
Бинарные соединения сурьмы и галогенов

1. Тригалогениды сурьмы SbHal_3 .

- (a) Трифторид сурьмы образуется при действии на оксид Sb_2O_3 фтороводорода, генерируемого *in situ*, в то время как остальные галогениды получают прямым взаимодействием простых веществ:

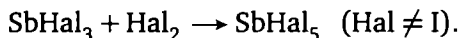
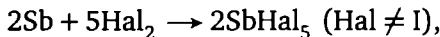


- (b) Тригалогениды сурьмы легко гидролизуются в воде, превращаясь в производные антимонита SbO^+ :

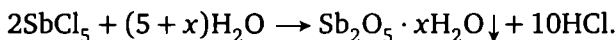


2. Пентагалогениды сурьмы SbHal_5 — известны все, кроме иодида.

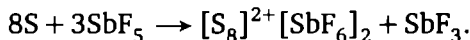
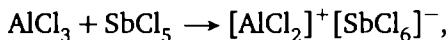
- (a) Образуются при прямом взаимодействии или доокислении тригалогенидов сурьмы:



- (b) Пентагалогениды сурьмы гигроскопичны, легко гидролизуются с образованием сурьмяной кислоты:

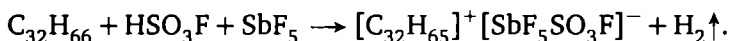
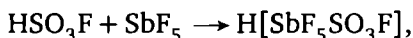


- (c) Пентагалогениды сурьмы представляют собой сильнейшие кислоты Льюиса:



- (d) Смеси пентафторида сурьмы SbF_5 с сильными кислотами Брёнстеда — Лоури образуют суперкислоты — вещества, превосходящие по силе 100 %-ную серную кислоту.

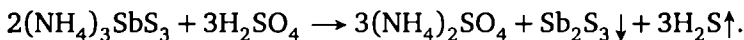
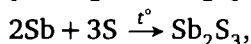
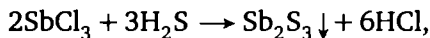
- (e) Одним из представителей является магическая кислота $\text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]$, легко растворяющая даже парафиновую свечу:



Бинарные соединения сурьмы и серы

1. Трисульфид сурьмы Sb_2S_3 представляет собой твёрдое вещество оранжево-красного цвета, нерастворимое в воде и кислотах-неокислителях.

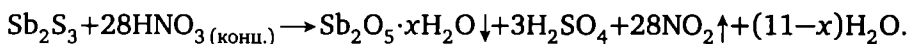
- (a) Образуется при действии на соли трёхвалентной сурьмы сероводородом, при спекании простых веществ и при подкислении тиоантимонитов:



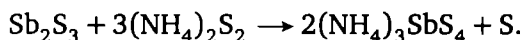
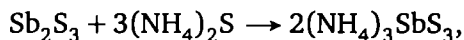
- (b) Легко растворяется в щелочах с образованием смеси тетрагидроксиантимонита и тиоантимонита:



- (с) Растворяется в концентрированных кислотах-окислителях с образованием гидратированного высшего оксида:

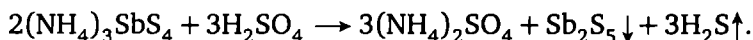
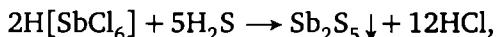


- (d) Будучи кислотным сульфидом, легко растворяется в водных растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов или аммония, образуя тиоантимониты или тиоантимонаты:

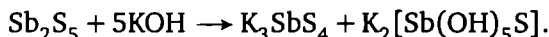


2. Пентасульфид сурьмы Sb_2S_5 представляет собой твёрдое вещество тёмно-оранжевого цвета, нерастворимое в воде и кислотах-неокислителях.

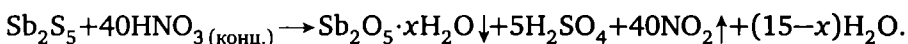
- (а) Образуется при пропускании сероводорода через солянокислые растворы соединений пятивалентной сурьмы или при подкислении тиоантимонатов:



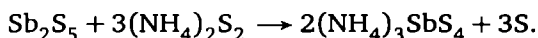
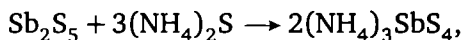
- (b) Легко растворяется в щелочах с образованием смеси тиопентагидроксоантимоната $[\text{Sb}(\text{OH})_5\text{S}]^{2-}$ и тиоантимоната:



- (с) Растворяется в концентрированных кислотах-окислителях с образованием сурьмяной кислоты:



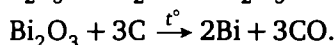
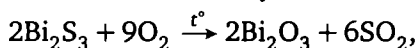
- (d) Будучи кислотным сульфидом, легко растворяется в водных растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов или аммония, образуя тиоантимонаты:



13.5. Химия соединений висмута

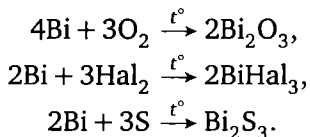
Получение висмута

1. Основные минералы — висмутит Bi_2S_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$.
2. В основном используются химические методы получения, заключающиеся в окислительном обжиге сульфидов с последующим восстановлением металла из оксида с помощью угля:

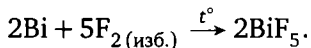


Свойства простого вещества

1. При взаимодействии с большинством активных неметаллов образует соединения в степени окисления +3:



2. При окислении простого вещества избытком фтора образуется пентафторид висмута:



3. Висмут не растворяется в воде, щелочах и растворах кислот-неокислителей.
4. Под действием кислот-окислителей превращается в соли трёхвалентного висмута:

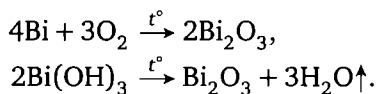


5. Простое вещество не растворяется в концентрированной азотной кислоте вследствие пассивации.

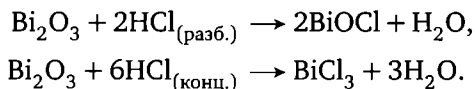
Соединения висмута в степени окисления +3

1. Вследствие эффекта инертной $6s^2$ -электронной пары наиболее устойчивой степенью окисления висмута является +3, соединения Bi^{+5} проявляют сильные окислительные свойства.
2. Оксид висмута (III) Bi_2O_3 представляет собой твёрдое вещество бледно-жёлтого цвета, нерастворимое в воде.

- (а) Оксид висмута образуется при окислении простого вещества кислородом или при термическом разложении гидроксида:

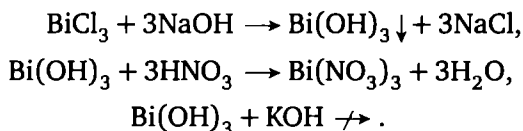


- (б) Оксид висмута проявляет основные свойства, растворяясь в разбавленных кислотах с образованием производных висмутила BiO^+ , а в концентрированных — с образованием солей трёхвалентного висмута:

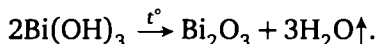


3. Гидроксид висмута (III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ представляет собой твёрдое вещество белого цвета, практически нерастворимое в воде.

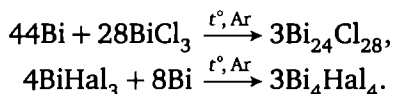
- (а) Гидроксид висмута образуется в ходе обменных реакций и проявляет основные свойства:



(б) При нагревании гидроксид висмута разлагается, превращаясь в оксид:

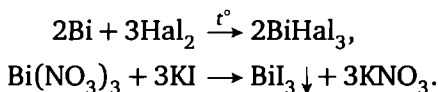


4. Получены низшие кластерные галогениды висмута $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$, Bi_4Br_4 , Bi_4I_4 , устойчивые к гидролизу:



5. Тригалогениды висмута BiHal_3 .

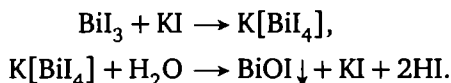
(а) Основным способом получения галогенидов висмута является прямое взаимодействие простых веществ, однако тёмно-коричневый иодид можно получить в ходе обменных реакций:



(б) Тригалогениды висмута легко гидролизуются, превращаясь в производные висмута:

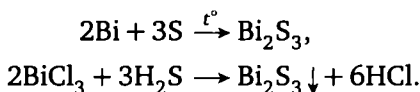


(с) Иодид висмута растворяется в избытке иодидов щелочных металлов, однако полученный комплекс при разбавлении разрушается:

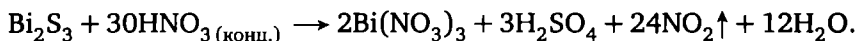


6. Сульфид висмута Bi_2S_3 представляет собой коричневое вещество чёрного цвета, нерастворимое в воде и кислотах-неокислителях.

(а) Образуется при спекании простых веществ и в результате обменных реакций:



(б) Сульфид висмута легко растворяется в кислотах-окислителях с образованием соединений трёхвалентного висмута:



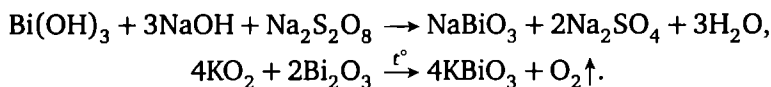
(с) Будучи основным сульфидом, не растворяется в водных растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов и аммония.

7. Водородное соединение висмута — висмутин BiH_3 — очень неустойчиво, получено лишь в следовых количествах при разложении метилвисмутин CH_3BiH_2 .

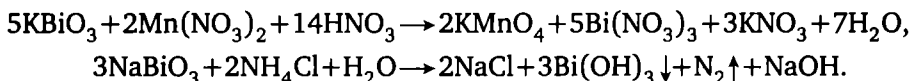
Соединения висмута в степени окисления +5

1. Вследствие эффекта инертной $6s^2$ -электронной пары наиболее устойчивой степенью окисления висмута является +3, соединения Bi^{+5} проявляют сильные окислительные свойства.
2. Наиболее известными соединениями пятивалентного висмута являются анионные висмутаты BiO_3^- .

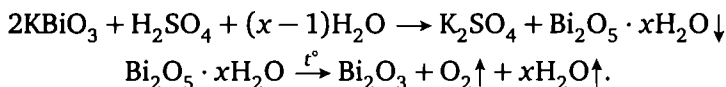
- (а) Висмутаты образуются при окислении гидроксида или оксида трёхвалентного висмута сильными окислителями в щелочной среде:



- (б) Висмутаты являются сильнейшими окислителями, способными перевести соединения двухвалентного марганца в перманганат и окислить соль аммония до молекулярного азота:

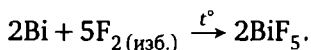


- (с) При подкислении висмутатов образуется малоустойчивый гидратированный оксид висмута (V), разлагающийся при попытке обезвоживания:

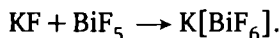


3. Пентафторид висмута BiF_5 представляет собой твёрдое вещество белого цвета, разлагающееся водой.

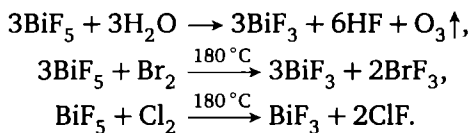
- (а) Образуется при окислении простого вещества избытком фтора:



- (б) Является сильной кислотой Льюиса, образует комплексные гексафторовисмутаты (V):



- (с) Является очень сильным окислителем и фторирующим агентом: разлагает воду с выделением озона, окисляет галогены до их фторидов:



13.6. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2013–2014, МЭ, 10-6.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, МЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, МЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, МЭ, 10-13.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, МЭ, 11-5.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, МЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, МЭ, 11-8.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, МЭ, 11-11.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2015–2016, ЗЭ, 8-5.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 8-5.
- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 9-4.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2009–2010, ЗЭ, 10-5.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 10-1.
- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 11-6.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 11-2.
- ☐ МОШ, 2018–2019, ЗЭ, 11-3.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 11-3.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 11-2.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 11-1.

Региональный и заключительный этапы Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2010–2011, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, РЭ, 9-4.

- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, РЭ, 10-5.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 9-6.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 1-й тур, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 1-й тур, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 1-й тур, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 1-й тур, 9-5.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2006–2007, ЗЭ, 1-й тур, 10-4.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, ЗЭ, 1-й тур, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 2-й тур, задача 4.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 2-й тур, НХ-6.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2007–2008, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 2-й тур, НХ-7.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 2-й тур, НХ-6.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.

Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2007, 1-й тур, задача 8.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2009, 1-й тур, задача 8.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2010, 1-й тур, задача 5.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2011, 1-й тур, задача 1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2012, 1-й тур, задача 2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2013, 1-й тур, задача 3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2014, 1-й тур, задача 3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2015, 1-й тур, задача 6.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2016, 1-й тур, задача 3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2020, 1-й тур, задача 3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2022, 1-й тур, задача 8.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2003, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2005, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2009, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2013, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2017, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2019, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2019, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2022, 2-й тур, НХ-3.

Задачи других олимпиад

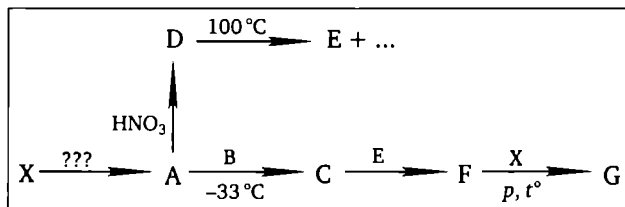
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2021–2022, 9-3.
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2022–2023, 9-3.
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2023–2024, 10-1.
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2023–2024, 11-2.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2017, ЗЭ, 1-й тур, 10-1.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2018, ЗЭ, 2-й тур, 10-2.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2021, ЗЭ, 2-й тур, 10-6.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2021, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2021, ЗЭ, 2-й тур, 11-8.

Авторские задачи

☐ Задача 1.

Простое вещество X является бесцветным крайне малоактивным газом, который зачастую применяется в лабораторной практике как альтернатива аргону. Для перевода X в реакционноспособную форму в современной химической промышленности обычно используется процесс, разработанный ещё в начале прошлого века немецким учёным, внёсшим большой вклад в разработку боевых отравляющих веществ. При этом X превращается в газ А, который уже при $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит в жидкое состояние.

Исходя из газа **A** по следующей схеме превращений получено бинарное соединение **G**, в котором анион обладает довольно интересным строением и высокой устойчивостью.



1. Определите вещества **X**, **A–G**.
2. Напишите уравнения реакций, соответствующие каждой из стадий на схеме.
3. Какой важный промышленный процесс упомянут в задаче, как звали его создателя?
4. Предположите строение аниона в составе **G**, если известно, что он построен аналогично важному органическому иону. С чем связана его достаточно высокая устойчивость?
5. С какой целью в лаборатории обычно применяется газ **X** в качестве альтернативы аргону?

Дополнительная информация.

- **B** является крайне реакционноспособным золотистым металлом, обладающим очень высокой ценой.
- Бинарное соединение **F** при нагревании разлагается с образованием **X** и потерей массы в 24,01 %.
- Соединение **E**, представляющее собой бесцветный газ с плотностью по азоту 1,5714, широко используется в пищевой промышленности и двигателях внутреннего сгорания.

□ Задача 2.

Блестящий серебристый металл **X**, являющийся основным компонентом сплава Вуда, обладает поистине уникальным свойством — его плотность в жидком состоянии превышает плотность твёрдого вещества.

Для изучения химических свойств данного элемента образец простого вещества растворили в 30 %-ной азотной кислоте, что привело к выделению бесцветного газа и образованию неокрашенного раствора соединения **A** (реакция 1), содержащего 52,909 % металла по массе. При добавлении к полученному раствору иодида калия образуются тёмно-коричневые кристаллы соединения **B** (реакция 2), растворяющиеся в избытке насыщенного раствора **KI** с образованием комплексного соединения **C** оранжевого цвета (реакция 3), в котором массовая доля иода составляет 67,180 %.

При разбавлении полученного раствора **С** гидролизуетс~~я~~ с образованием вещества **Д** (реакция 4), состоящего из атомов трёх химических элементов в соотношении 1 : 1 : 1.

При добавлении к водному раствору **А** гидроксида калия образуется малорастворимый гидроксид **Е** (реакция 5), термическое разложение которого приводит к образованию вещества **Ф** (реакция 6), при этом потеря массы составляет 10,385 %. Окисление соединения **Е** с помощью пероксодисульфата калия $K_2S_2O_8$ в растворе гидроксида калия позволяет получить малорастворимое в воде вещество **Г** (реакция 7), содержащее 13,177 % калия по массе. Оно проявляет свойства сильнейшего окислителя и способно превратить подкисленный азотной кислотой практически бесцветный раствор нитрата переходного металла в сильную кислоту-окислитель **Н** (реакция 8), обладающую интенсивно-фиолетовой окраской.

1. Установите формулы веществ **А–Н**, определите металл **Х**.
2. Запишите уравнения реакций 1–8.
3. Приведите ещё один пример вещества, которое также обладает более высокой плотностью в жидком состоянии, чем в твёрдом.
4. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида **Е**. Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.

□ **Задача 3.**

Красное бинарное соединение **А** является основным компонентом одного из наиболее распространённых природных минералов элемента **Х**. Пары вещества **А** примерно в 15 раз тяжелее азота. При его обжиге на воздухе при 800 °С образуются белое вещество **В** и газообразное соединение **С** (реакция 1), вызывающее помутнение баритовой воды (реакция 2). Восстановление **В** с помощью углерода позволяет получить простое вещество **Х** (реакция 3), представляющее собой серые кристаллы с зеленоватым оттенком.

Вещество **В** проявляет слабоамфотерные свойства с выраженным преобладанием кислотных, поэтому легко растворяется в водном растворе гидроксида калия с образованием **Д** (реакция 4), а в пиросерной кислоте превращается в малоустойчивую ковалентную соль **Е** (реакция 5).

При приливании к **Д** водного раствора сульфата меди образуется характерный зелёный осадок кислой соли **Ф** (реакция 6), получивший в XIX веке широкое распространение в качестве красящего пигмента.

Окисление **В** с помощью иодной воды приводит к образованию раствора трёхосновной кислоты **Г** (реакция 7), из которого путём добавления эквимольного количества гидроксида натрия (реакция 8) и прокаливания полученного вещества при 500 °С (реакция 9) можно получить среднюю соль **Н**.

Массовые доли элемента **Х** в некоторых соединениях указаны в таблице.

Вещество	Массовая доля элемента X
A	70,03 %
D	51,34 %
E	34,22 %
F	39,97 %

1. Определите формулы веществ X, A–H.
2. Напишите уравнения реакций 1–9.
3. Приведите тривиальное название красного минерала и соли F.

□ **Задача 4.**

Соль A красно-оранжевого цвета, широко используемая в лабораторной практике в качестве окислителя, подвергли термическому разложению, при этом, помимо газов, образовалось лишь бинарное твёрдое вещество, являющееся оксидом металла M, а потеря массы составила 68,613 %. Полученную газовую смесь 1, окрашенную в оранжево-коричневый цвет, пропустили через колонку с ангидроном (перхлоратом магния) и охладили до 50 °C, при этом её плотность составила 1,638 кг/м³ при давлении 1 атмосфера (газовая смесь 2). При пропускании смеси 2 через суспензию меди в ацетонитриле при нагревании образовалась бесцветная газовая смесь 3, объём которой на 42,857 % меньше, чем у предыдущей, а плотность по водороду составляет 14,75. Дополнительно известно, что при пропускании исходной газовой смеси 1 через колонку с гидроксидом калия её объём уменьшается на 90,909 %, а газовые смеси 2 и 3 состоят из двух веществ.

1. Определите состав вещества A и трёх газовых смесей, представленных в задаче.
2. Напишите уравнения реакций разложения A и взаимодействия смеси 2 с суспензией меди в ацетонитриле.

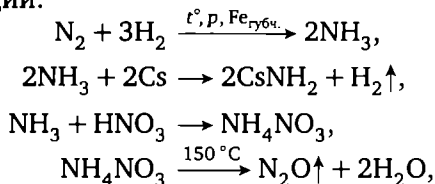
13.7. Решение задач

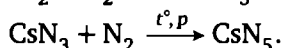
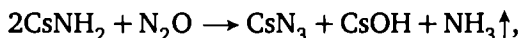
□ **Задача 1.**

Список веществ:

X — N₂, A — NH₃, B — Cs; C — CsNH₂, D — NH₄NO₃, E — N₂O, F — CsN₃, G — CsN₅.

Уравнения реакций:





Процесс Габера — Боша, широко использующийся для производства аммиака. Создатель — Фриц Габер, лауреат Нобелевской премии по химии, также известный как автор «Циклона Б».

Анион в составе соли G , N_5^- , построен аналогично циклопентадиенил-иону C_5H_5^- . Высокая устойчивость данного иона связана с его ароматичностью по Хюккелю (плоская сопряжённая система с шестью π -электронами).

В лаборатории азот часто применяют как альтернативу аргону для создания инертной атмосферы из-за его низкой реакционной способности.

□ Задача 2.

Очевидно, что при растворении металла X в 30 %-ной азотной кислоте образуется раствор его нитрата в неизвестной степени окисления. С помощью перебора по массовым долям для соединения $\text{X}(\text{NO}_3)_a$ установим неизвестный металл X :

$$\omega(\text{X}) = \frac{X}{X + 62 \cdot a} = 0,52909,$$

$$X = \frac{0,52909 \cdot 62}{1 - 0,52909} \cdot a = 69,66 \cdot a.$$

a	X	Неизвестный элемент
1	69,66	Ga
2	139,32	—
3	208,98	Bi

Основной степенью окисления галлия является +3, поэтому крайне маловероятно образование нитрата галлия (I) в среде азотной кислоты, являющейся окислителем. Следовательно, X — Bi, а A — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

При добавлении к раствору нитрата висмута иодида калия образуется малорастворимый иодид висмута B — BiI_3 , который растворяется в избытке концентрированного иодида калия с образованием комплексного соединения C — $\text{K}[\text{BiI}_4]$, состав которого можно подтвердить расчётом по массовой доле. При разбавлении раствора это соединение гидролизуеться, превращаясь в соединение D , содержащее 3 элемента в соотношении 1 : 1 : 1, среди которых точно есть висмут и иод. Поскольку степень окисления висмута равна +3, третий элемент должен находиться в степени окисления –2, поэтому, скорее всего, это кислород. Таким образом, D — BiOI .

При добавлении к раствору нитрата висмута гидроксида калия образуется гидроксид висмута E — $\text{Bi}(\text{OH})_3$, который при нагревании разлагается с образованием оксида F — Bi_2O_3 . Окисление гидроксида висмута в ще-

лочной среде приводит к висмутату (V) калия, состав которого можно подтвердить расчётом по массовой доле калия $G — K\text{BiO}_3$.

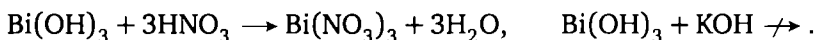
Висмутат калия является сильнейшим окислителем, способным превратить бесцветный нитрат переходного металла в интенсивно-фиолетовый окислитель Н. Из описанных окрасок следует, что, скорее всего, исходный металл — марганец, а Н — HMnO_4 .

Уравнения реакций:

- 1) $\text{Bi} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KI} \rightarrow \text{BiI}_3\downarrow + 3\text{KNO}_3$;
- 3) $\text{BiI}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{K}[\text{BiI}_4]$;
- 4) $\text{K}[\text{BiI}_4] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOI}\downarrow + \text{KI} + 2\text{HI}$;
- 5) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{KNO}_3$;
- 6) $2\text{Bi}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$;
- 7) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{KBiO}_3\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 8) $5\text{KBiO}_3 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 16\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 5\text{KNO}_3 + 5\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Примером вещества, обладающего более высокой плотностью в жидком состоянии, чем в твёрдом, является обыкновенная вода — H_2O .

Гидроксид висмута (III) проявляет основные свойства, растворяется в водных растворах кислот и инертен по отношению к водным растворам щелочей:



□ Задача 3.

Определим элемент X, исходя из его массовой доли в минерале А, который, вероятно, является сульфидом, поскольку при его окислении кислородом воздуха образуется газ, вызывающий помутнение баритовой воды. Пусть формула данного вещества — X_2S_n , тогда

$$\omega(\text{X}) = \frac{2 \cdot X}{2 \cdot X + 32 \cdot n} = 0,7003,$$

$$X = \frac{32,07 \cdot 0,7003}{2 \cdot (1 - 0,7003)} \cdot n = 37,469 \cdot n.$$

При $n = 1$ допустимых вариантов нет, а $n = 2$ соответствует $M(\text{X}) = 74,94$ г/моль, то есть это мышьяк. Тогда X — As. Следовательно, простейшая формула сульфида — AsS , а в реальности, исходя из относительной плотности по азоту $A — \text{As}_4\text{S}_4$. Это вещество встречается в природе в виде минерала реальгара. При сгорании сульфида мышьяка на воздухе образуются оксид В — As_2O_3 и диоксид серы С — SO_2 .

Добавление к оксиду мышьяка водного раствора гидроксида калия позволяет получить арсенит калия D — KAsO_2 , состав которого подтверждается исходя из массовой доли мышьяка. Реакция оксида мышьяка

с пирсерной кислотой позволяет получить малоустойчивый ковалентный сульфат мышьяка E — $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$.

При приливании к арсениту калия водного раствора сульфата меди образуется гидроарсенит меди F — CuHAsO_3 , получивший название «зелень Шееле».

Окисление оксида мышьяка иодной водой приводит к ортомышьяковой кислоте G — H_3AsO_4 , которая при реакции с 1 эквивалентом щёлочи переводится в дигидроарсенат NaH_2AsO_4 . Его прокаливанию при 500°C позволяет получить метаарсенат натрия H — NaAsO_3 .

Уравнения реакций:

- 1) $\text{As}_4\text{S}_4 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$;
- 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{As} + 3\text{CO}$;
- 4) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{KAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{As}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$;
- 6) $\text{KAsO}_2 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuHAsO}_3 \downarrow + \text{KHSO}_4$;
- 7) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{HI}$;
- 8) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 9) $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{NaAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

□ Задача 4.

Рассчитаем средние молярные массы газовых смесей 2 и 3:

$$p \cdot V_2 = \frac{m_2}{M_{\text{ср}2}} \cdot R \cdot T.$$

$$M_{\text{ср}2} = \frac{\rho_2 \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1,639 \text{ кг/м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 323 \text{ К}}{101\,325 \text{ Па}} = 43,4385 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{ср}3} = D_{\text{H}_2}(M_{\text{ср}3}) \cdot M(\text{H}_2) = 14,75 \cdot 2 \text{ г/моль} = 29,5 \text{ г/моль}.$$

Информация о том, что при переходе от смеси 2 к смеси 3 объём уменьшается на $42,857\% \approx 3/7$, позволяет определить соотношение объёмов смесей, а следовательно, и количеств веществ в них, равное $7 : 4$.

Тогда сумма молярных масс газов, умноженных на их количества в смеси (в 7 молях для смеси 2 и в 4 молях для смеси 3), составляет

$$\sum M_2 = 7 \cdot M_{\text{ср}2} = 7 \cdot 43,4385 \text{ г/моль} = 304 \text{ г/моль},$$

$$\sum M_3 = 4 \cdot M_{\text{ср}3} = 4 \cdot 29,5 \text{ г/моль} = 118 \text{ г/моль}.$$

Пропускание газовой смеси 1 через колонку с перхлоратом магния (ангидроном) приводит к поглощению воды. Также изначальная смесь содержала диоксид азота NO_2 , что можно предположить исходя из её цвета. И вода, и диоксид азота поглощаются гидроксидом калия, при этом остаётся лишь $9,09\% \approx 1/11$ смеси по объёму. Это позволяет предположить,

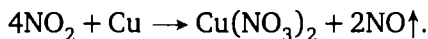
что исходная смесь содержит воду, диоксид азота и неизвестный газ X в соотношении 4 : 6 : 1, поскольку после пропускания через ангидрон в смеси 2 остаются лишь NO₂ и X в суммарном количестве 7 мольных частей, одна из которых приходится на X.

Тогда молярная масса газа X составляет

$$M(X) = 304 \text{ г/моль} - 6 \cdot 46 \text{ г/моль} = 28 \text{ г/моль}.$$

Такая молярная масса с большой долей вероятности соответствует азоту, поскольку в продуктах разложения уже есть NO₂. Отдельно отметим, что CO, другой газ с молярной массой 28 г/моль, не может содержаться в смеси с NO₂, поскольку вступает с ним в реакцию. Тогда газовая смесь 3, помимо 1 объёма азота, содержит 3 объёма газа с молярной массой 30 г/моль — монооксида азота NO.

В реакции NO₂ с медью в ацетонитриле из 6 молекул NO₂ образовались 3 NO. Поэтому в образующемся соединении с медью содержатся 6 – 3 = 3 атома азота и 12 – 3 = 9 атомов кислорода, что соответствует трём нитрат-ионам. Таким образом, при реакции NO₂ с медью образуются нитрат меди Cu(NO₃)₂ и NO:



Определим составы газовых смесей.

- Смесь 1: H₂O : NO₂ : N₂ = 4 : 6 : 1.
- Смесь 2: NO₂ : N₂ = 6 : 1.
- Смесь 3: NO : N₂ = 3 : 1.

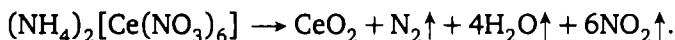
Суммарная молярная масса смеси 1 составляет 376 г/моль, тогда молярная масса исходного вещества равна 548 г/моль, а на твёрдый остаток приходится 172 г/моль, что соответствует оксиду некоторого металла M. Пусть вещество содержит 1 атом кислорода, тогда возможные формулы оксидов — M₂O и MO. При этом молярные массы металлов оказываются равны 78 г/моль и 156 г/моль соответственно. Таких одно- и двухвалентных металлов не существует. В случае содержания двух атомов кислорода единственным вариантом является MO₂, при котором масса металла равна 140 г/моль, что соответствует церию, образующему оксид CeO₂.

Таким образом, общая формула исходного вещества A составляет



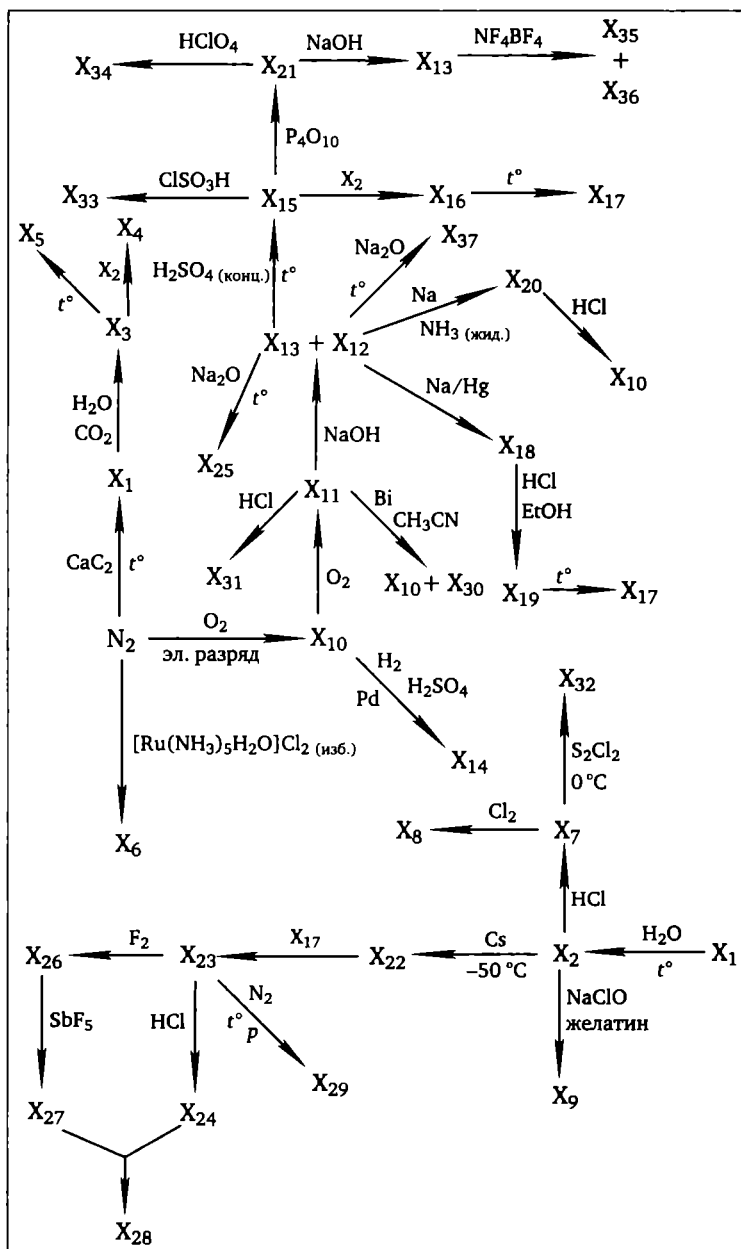
Высокое содержание кислорода в веществе позволяет предположить наличие шести нитрат-ионов в его составе, тогда остатку соответствуют два атома азота и восемь атомов водорода — два катиона аммония.

Вещество A — (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]. Реакция термического разложения нитрата церия-аммония (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]:



13.8. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!

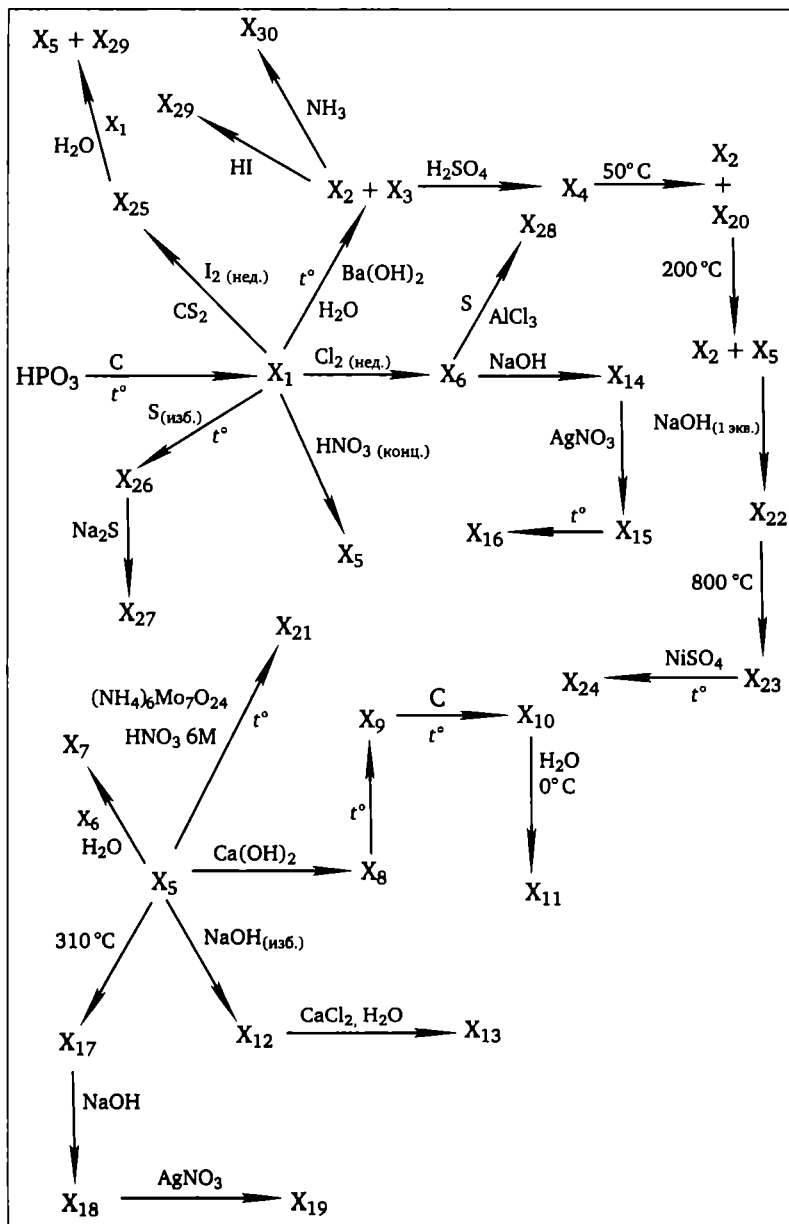
Цепочка 1. Азот



Сокращение: EtOH \equiv C₂H₅OH.

Вещество	Дополнительные данные
X_3	$\omega(N) = 66,64 \%$
X_4	$\omega(N) = 71,14 \%$
X_5	Образование X_5 из X_3 — реакция тримеризации
X_6	Биядерная комплексная соль
X_{14}	Средняя соль, в которой азот находится в степени окисления -1
X_{15}, X_{24}	Кислоты, способные в смеси с соляной кислотой растворять золото
X_{19}	$\omega(N) = 45,16 \%$
X_{20}	$\omega(N) = 15,23 \%$
X_{26}	$\omega(N) = 42,44 \%$
X_{28}	Содержат катион того же качественного и количественного состава, что анион в X_{29}
X_{31}, X_{33}, X_{34}	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_{32}, X_{35}	Бинарные соединения
X_{36}	$\omega(N) = 17,29 \%$
X_{37}, X_{25}	Ортоформы веществ X_{12} и X_{13} соответственно

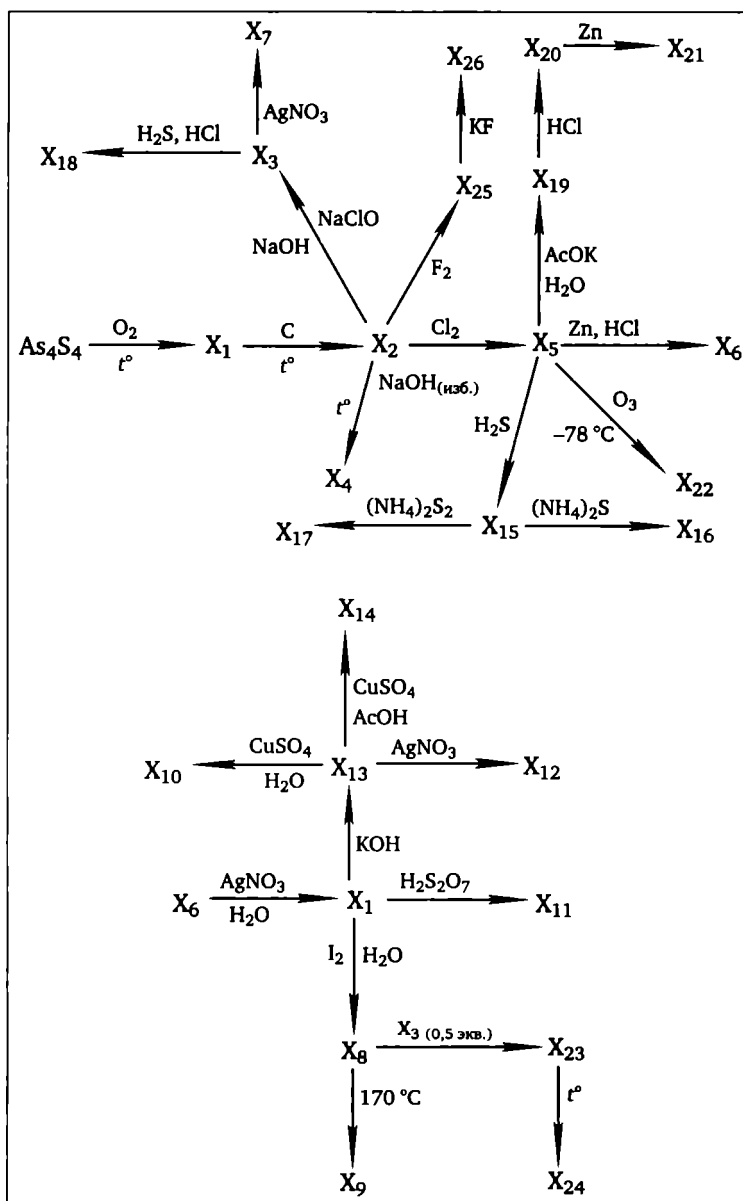
Цепочка 2. Фосфор



Вещество	Дополнительные данные
X_4	Одноосновная кислота
X_7	Четырёхосновная кислота, $\omega(P) = 38,24\%$

Вещество	Дополнительные данные
X_8	Кислая нерастворимая в воде соль
X_{10}	Бинарное соединение, мольные доли всех элементов равны
X_{13}	Вещество входит в состав костей человека
X_{15}, X_{18}, X_{19}	Образование этих веществ — классические реакции ионного обмена
X_{16}	$\omega(P) = 38,73 \%$
X_{17}	Четырёхосновная кислота
X_{20}	Двухосновная кислота
X_{21}	Запомнить индексы в формуле этого вещества помогает фраза «Третья пара на химическом факультете начинается в 12 : 40»
X_{24}	Двойная соль
X_{25}	$\omega(P) = 10,88 \%$
X_{27}	Изоструктурно X_{12}
X_{28}	$\omega(P) = 18,28 \%$
X_{29}, X_{30}	Для получения этих веществ реагенты взяты в эквимольных количествах

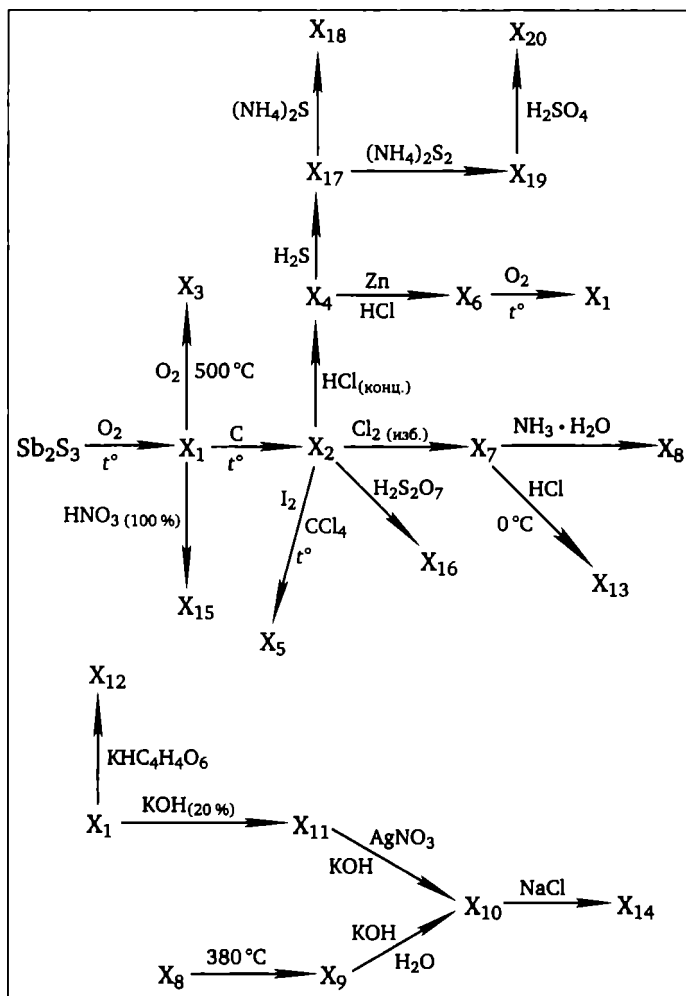
Цепочка 3. Мышьяк

Сокращение: $As \equiv CH_3CO$.

Вещество	Дополнительные данные
X_1	$\chi(As) = 40,00\%$
X_3, X_4	Формулы веществ отличаются всего на один атом кислорода

Вещество	Дополнительные данные
X_5	$\chi(\text{As}) = 25,00 \%$
X_6	Бесцветный ядовитый газ, практически не обладающий запахом
X_7, X_{12}	Реакции образования веществ — классические реакции ионного обмена
X_{10}, X_{23}	Кислые соли, в X_{10} массовая доля мышьяка составляет $\omega(\text{As}) = 39,96 \%$
$X_{11}, X_{16}, X_{17}, X_{24}$	Средние соли
X_{14}	Двойная соль, $\omega(\text{As}) = 44,34 \%$, $\omega(\text{Cu}) = 25,07 \%$
$X_{19}-X_{21}$	Содержат один и тот же углеродсодержащий заместитель в мольном соотношении 2 к 1 с мышьяком, при этом в X_{19} массовая доля мышьяка составляет $\omega(\text{As}) = 66,31 \%$
X_{22}	$\omega(\text{As}) = 37,98 \%$
X_{25}	Сильная кислота Льюиса

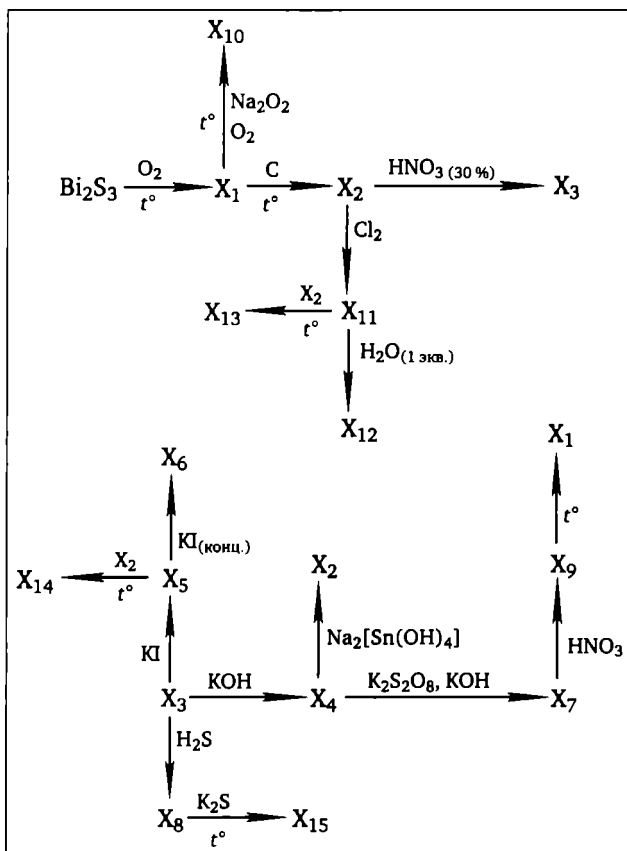
Цепочка 4. Сурьма



Вещество	Дополнительные данные
X_3	$\chi(\text{Sb}) = 33,33 \%$
$\text{X}_4, \text{X}_{13}$	Комплексные кислоты
X_6	Бесцветный ядовитый легковоспламеняющийся газ
X_8	Кристаллогидрат переменного состава
$\text{X}_{10}, \text{X}_{11}, \text{X}_{12}, \text{X}_{14}$	Комплексные соли с $\text{K}\chi(\text{Sb}) = 4$ или 6
X_{12}	$\omega(\text{Sb}) = 39,67 \%$
X_{14}	Образование X_{14} — классическая реакция ионного обмена

Вещество	Дополнительные данные
$X_{15}-X_{20}$	Средние соли
X_{15}	$\chi(\text{Sb}) = 7,70 \%$
X_{18}, X_{19}	Имеют одинаковый качественный состав, но количественно отличаются на один атом серы
X_{20}	$\omega(\text{Sb}) = 60,30 \%$

Цепочка 5. Висмут



Вещество	Дополнительные данные
X_4, X_5, X_8	Образуются в результате классических реакций ионного обмена
X_6	Комплексная соль, $\omega(\text{Bi}) = 27,65 \%$
X_7, X_{10}	Проявляют сильные окислительные свойства, отличаются лишь катионом щелочного металла

Вещество	Дополнительные данные
X_9	Кристаллогидрат переменного состава
X_{13}	Тетрамер, $\omega(\text{Bi}) = 83,48 \%$
X_{14}	Тетрамер, $\chi(\text{Bi}) = 50,00 \%$
X_{15}	$\omega(\text{Bi}) = 66,94 \%$

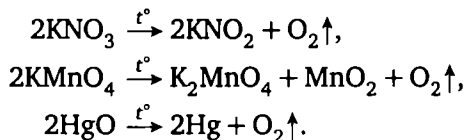
Глава 14

Элементы 16-й группы

14.1. Химия соединений кислорода

Получение кислорода

1. Является вторым по распространённости компонентом земной атмосферы (~ 21 %), наиболее распространённым элементом в земной коре (~ 50 %).
2. Промышленный метод получения кислорода основан на низкотемпературном фракционировании воздуха.
3. Лабораторные методы получения кислорода основаны на высокотемпературном разложении различных солей, а также оксидов малоактивных металлов:



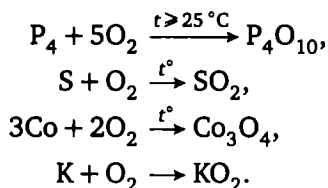
Аллотропные модификации кислорода

1. Наиболее известны и хорошо изучены две аллотропные модификации простого вещества — диоксиген, который зачастую называют просто кислородом, O_2 и озон O_3 .
2. Кислород O_2 представляет собой бесцветный газ без запаха, который при -183°C конденсируется, превращаясь в голубую жидкость, обладающую парамагнитными свойствами.
3. Озон O_3 представляет собой бледно-голубой газ с характерным запахом, который при -112°C конденсируется, превращаясь в жидкость цвета индиго.

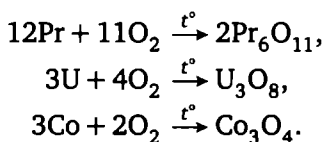
Свойства простого вещества O_2

1. Являясь мощным окислителем, реагирует практически со всеми простыми веществами, за исключением инертных газов Ng, некоторых галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2 и малоактивных металлов Ag, Au, Pt.

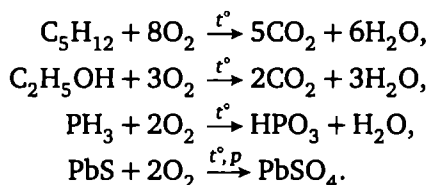
2. Легко переводит металлы и неметаллы в их оксиды в разных степенях окисления:



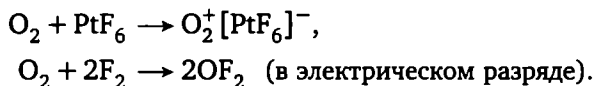
3. При окислении некоторых металлов и полуметаллов кислородом могут образовываться смешанные оксиды — Pb_3O_4 , Sb_2O_4 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , U_3O_8 :



4. Являясь сильным окислителем, легко реагирует с различными органическими и неорганическими веществами:

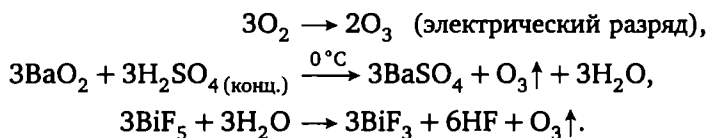


5. Под действием сильнейших окислителей кислород может проявлять восстановительные свойства, образуя соединения в положительных степенях окисления, например гексафтороплатинат оксигенила¹ или фторид кислорода:



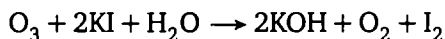
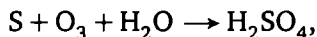
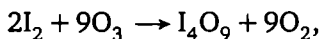
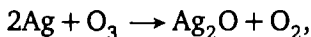
Свойства простого вещества O_3

1. Озон образуется при действии на кислород электрического разряда, а также при окислении воды очень сильными окислителями:



¹ Данное открытие стало для химии судьбоносным. В 1962 году канадский учёный Нил Бартлетт обнаружил, что энергии ионизации молекулы кислорода O_2 и атома ксенона близки, поэтому провёл аналогичную реакцию и для этого простого вещества. Так в середине XX века мир впервые узнал о химических соединениях благородных газов.

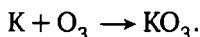
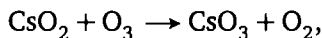
2. Является сильнейшим окислителем, по силе превосходящим кислород:



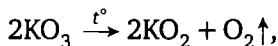
— также возможно дальнейшее окисление иода I_2 до иодата калия KIO_3 .

3. С активными металлами озон образует солеобразные соединения — озониды.

(а) Озониды тяжёлых щелочных металлов образуются при взаимодействии озона с водными растворами щелочей, простыми веществами или их надпероксидами:



(б) Озониды неустойчивы и легко разлагаются:



4. Озон абсолютно не проявляет восстановительных свойств.

Бинарные соединения элементов и кислорода

1. Оксиды, содержащие кислород в степени окисления -2 , образуют все элементы, кроме фтора и благородных газов, за исключением ксенона Xe .

(а) Оксиды активных металлов — 1-й, 2-й группы и таллия — представляют собой ионные соединения, легко взаимодействующие с водой.

(б) Оксиды *p*- и *d*-элементов в низких степенях окисления представляют собой ковалентные соединения полимерного строения, нерастворимые в воде и не реагирующие с ней.

(с) Оксиды *p*- и *d*-элементов в высоких степенях окисления представляют собой ковалентные соединения молекулярного строения, растворимые в воде с образованием соответствующих кислот.

2. Пероксиды, содержащие фрагмент O_2^{2-} , образуют наиболее активные металлы — щелочные, щелочноземельные, а также водород.

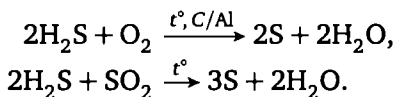
3. Надпероксиды, содержащие фрагмент O_2^- , образуют щелочные металлы Na , K , Rb , Cs .

4. Озониды, содержащие фрагмент O_3^- , образуют щелочные металлы Na , K , Rb , Cs , а также некоторые другие катионы, например NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, обладающие большим радиусом.

14.2. Химия соединений серы

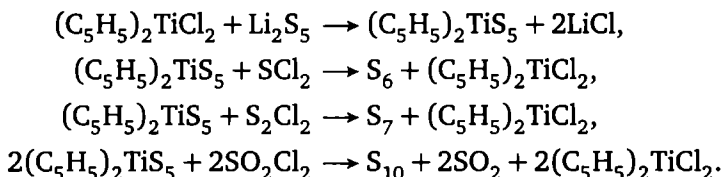
Получение серы

1. Основные минералы — самородная сера S, пирит FeS_2 , сфалерит/вюрцит ZnS , киноварь HgS , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Используются в основном химические методы получения, заключающиеся в получении из минералов сероводорода и его последующем окислении или сопропорционировании с диоксидом серы:



Аллотропные модификации серы

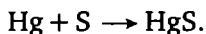
1. Известны различные циклические структуры, содержащие 6–12, 18 и 20 атомов.
2. Получение циклических соединений S_6 , S_7 и S_{10} осуществляют из пентасульфида лития Li_2S_5 , хлорида бис-(циклопентадиенил)титана (IV) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ и различных хлоридов и оксохлоридов серы:



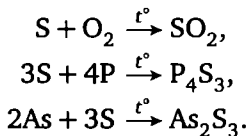
3. Известна линейная полимерная пластическая сера S_∞ , образующаяся при резком охлаждении расплавленной серы.
4. В природе наиболее распространена сера S_8 , встречающаяся в виде двух кристаллических модификаций — ромбической (наиболее устойчивой) и моноклинной.

Свойства простого вещества

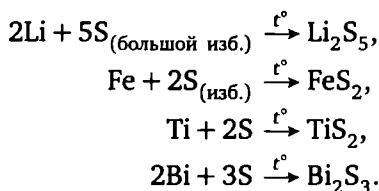
1. Вследствие высокой прочности связей $-\text{S}-\text{S}-$ сера при комнатной температуре проявляет невысокую химическую активность, реагируя лишь с жидкой ртутью:



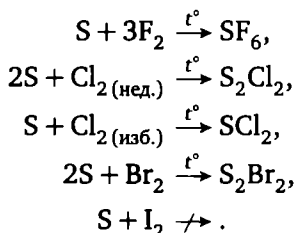
2. При повышенной температуре сера проявляет достаточно высокую химическую активность, взаимодействуя с большинством неметаллов, за исключением благородных газов, иода, азота и селена:



3. При нагревании взаимодействует с большинством металлов с образованием сульфидов или полисульфидов:

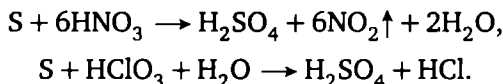


4. Окисляется галогенами, за исключением иода:

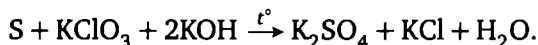


5. Сера не растворяется в воде и растворах кислот-неокислителей.

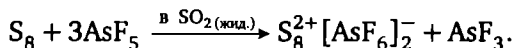
6. Растворяется в кислотах-окислителях, превращаясь в серную кислоту:



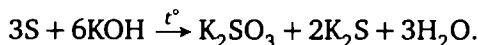
7. Сера легко окисляется в щелочных расплавах с образованием сульфатов:



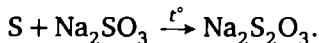
8. В неводных средах с очень сильными кислотами Льюиса, которые являются окислителями, образует различные поликатионы:



9. При нагревании диспропорционирует в водных растворах щелочей:

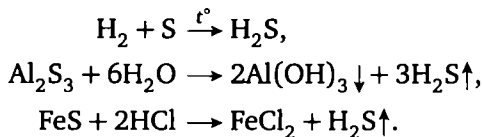


10. При сплавлении с сульфитами щелочных металлов образует тиосульфаты:

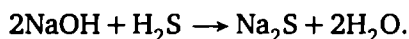
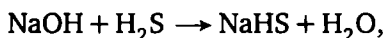


Сероводород H_2S и его соли

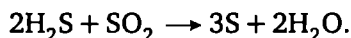
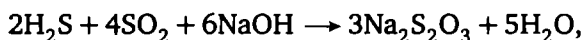
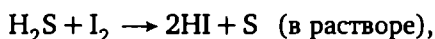
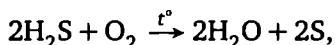
1. Образуется при прямом взаимодействии или при разложении сульфидов водой или кислотами:



2. Довольно плохо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной сероводородной кислоты с $pK_{a_1} = 7,00$ и $pK_{a_2} = 12,60$ при 25°C , образующей два ряда солей:

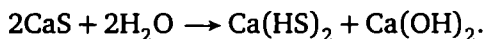


3. Гидросульфиды и сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, их растворы имеют щелочную реакцию среды вследствие гидролиза.
4. Сероводород проявляет достаточно сильные восстановительные свойства:

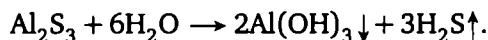


5. Все сульфиды традиционно разделяют на несколько групп в зависимости от их способности растворяться в различных условиях.

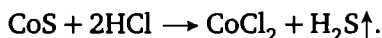
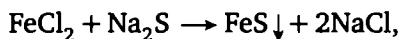
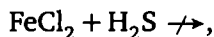
- (а) Сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Сульфиды этих двухзарядных катионов медленно гидролизуются водой:



- (б) Некоторые сульфиды трёхзарядных катионов, например алюминия Al_2S_3 , галлия Ga_2S_3 , лантана La_2S_3 и лантанидов Ln_2S_3 , необратимо гидролизуются в воде с образованием соответствующего гидроксида и выделением сероводорода:

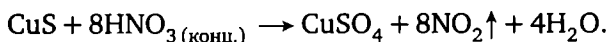
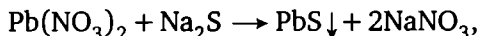
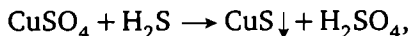


- (с) Сульфиды двухвалентных марганца, железа (II), цинка, кобальта, никеля и одновалентного таллия растворяются в разбавленных кислотах-неокислителях, поэтому не могут быть получены пропусканием сероводорода через растворы их солей:

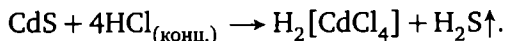


- (д) Сульфиды серебра, двухвалентных кадмия, меди, свинца, олова и трёхвалентного висмута растворяются лишь в кислотах-окислителях, поэтому могут быть получены при действии сероводорода на соот-

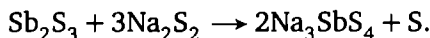
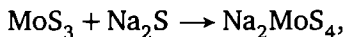
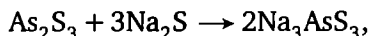
ветствующие соли:



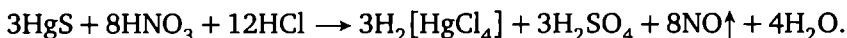
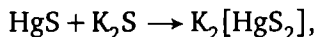
- (е) Важной особенностью сульфида двухвалентного кадмия является способность растворяться в концентрированной соляной кислоте с образованием хлоридного комплекса:



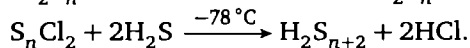
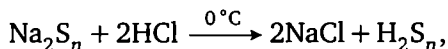
- (ф) Выделяют также группу кислотных сульфидов, растворимых не только в кислотах-окислителях, но и в растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов и аммония с образованием тиосолей, As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , GeS_2 , As_2S_5 , Sb_2S_5 , MoS_3 :



- (г) Наиболее труднорастворимым является сульфид ртути HgS . Его удаётся растворить в царской водке или концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов:

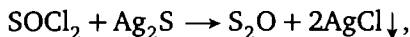
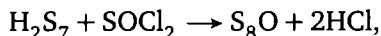


6. Известны высшие гомологи сероводорода — полисульфаны H_2S_n , содержащие в своём составе от 2 до 15 атомов серы. Они образуются при взаимодействии сероводорода с хлоридами серы или при кислотной обработке полисульфидов на холоде:



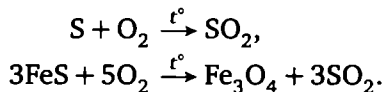
Бинарные соединения серы и кислорода

1. Среди низших оксидов серы известны S_8O , S_2O , SO , S_2O_3 , не имеющие особой практической значимости:

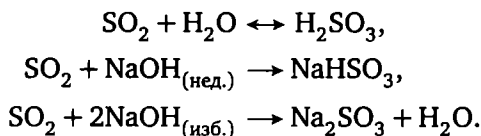


2. Диоксид серы SO_2 представляет собой бесцветный газ, обладающий резким неприятным запахом.

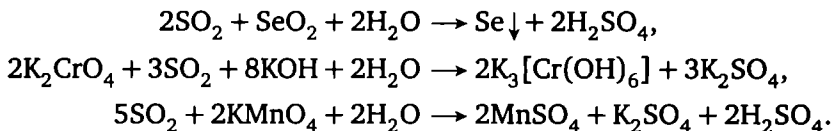
- (а) Диоксид серы образуется при окислении кислородом серы или сульфидов:



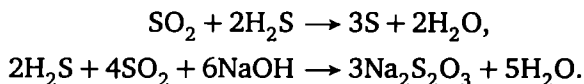
- (б) Диоксид серы хорошо растворяется в воде с образованием сернистой кислоты, в реакциях с щелочами проявляет типичные кислотные свойства, образуя её соли:



- (с) Диоксид серы проявляет ярко выраженные восстановительные свойства, окисляясь до соединений шестивалентной серы:

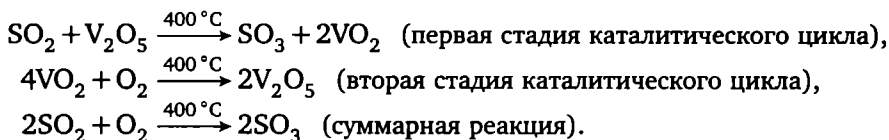


- (д) При взаимодействии с сильными восстановителями диоксид серы способен проявлять слабые окислительные свойства:

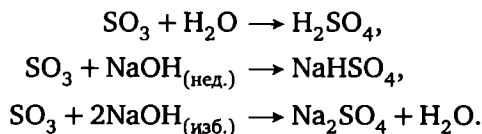


3. Триоксид серы SO_3 представляет собой бесцветную легколетучую жидкость с удушливым запахом, которая ниже $16,9^\circ\text{C}$ превращается в твёрдое вещество белого цвета.

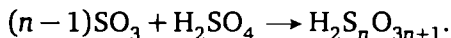
- (а) Триоксид серы образуется при доокислении диоксида серы с помощью кислорода в присутствии катализатора на основе пентаоксида ванадия V_2O_5 :



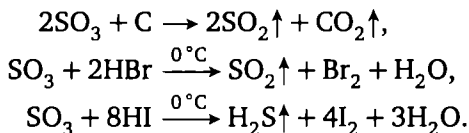
- (б) Триоксид серы бурно растворяется в воде с образованием серной кислоты, а при реакции с щелочами образует её соли:



- (с) При растворении триоксида серы в концентрированной серной кислоте образуется олеум, содержащий различные полисерные кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$:



- (д) Триоксид серы является сильным окислителем, способным окислять водородные соединения брома и иода до свободных галогенов:

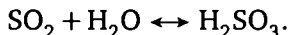


Основным продуктом восстановления серной кислоты является диоксид серы SO_2 , но реакцию записывают в формате восстановления до H_2S , чтобы подчеркнуть, что он в ней образуется, в отличие от реакции с бромидом.

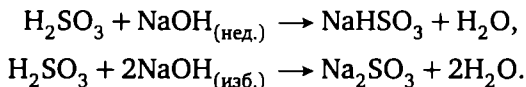
Простейшие оксокислоты серы и их соли

1. Сернистая кислота H_2SO_3 известна только в водных растворах, разлагается при попытке выделения.

- (а) Сернистая кислота образуется при растворении диоксида серы в воде:

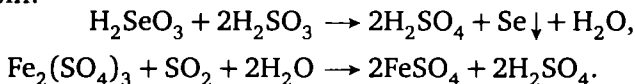


- (б) Является двухосновной кислотой средней силы с $pK_{a_1} = 1,85$, $pK_{a_2} = 7,20$ при 25°C , образующей два ряда солей:

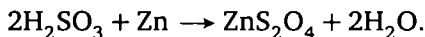


- (с) Вследствие протекания двух конкурирующих процессов — диссоциации и гидролиза — водные растворы гидросульфитов имеют кислую реакцию среды, в то время как гидролизующиеся сульфиты — щелочную.

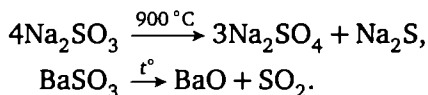
- (д) Для водных растворов сернистой кислоты характерны восстановительные свойства, при этом она превращается в серную кислоту или её соли:



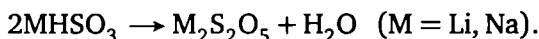
- (е) Под действием сильных восстановителей сернистая кислота может проявлять и окислительные свойства. При реакции с цинком восстанавливается до дитионита:



- (f) При прокаливании сульфиты щелочных металлов диспропорционируют на сульфид и сульфат, а сульфиты щелочноземельных металлов отщепляют SO_2 :

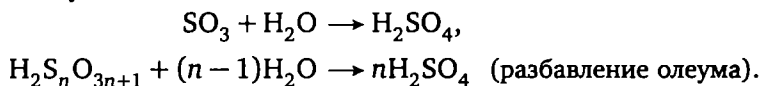


- (g) Гидросульфиты лёгких щелочных металлов обезвреживаются при попытке их выделения из водного раствора:

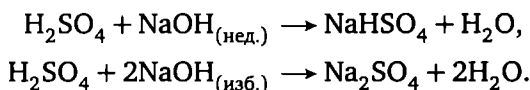


2. Серная кислота H_2SO_4 представляет собой тяжёлую маслянистую жидкость без цвета и запаха.

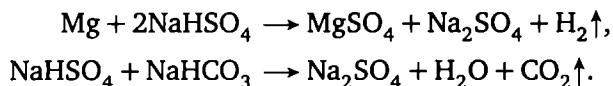
- (a) Образуется при растворении триоксида серы в воде или при разбавлении олеума:



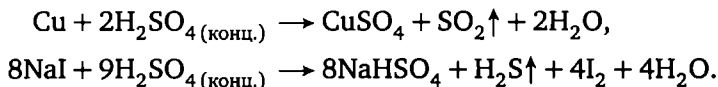
- (b) Является сильной кислотой: по первой ступени диссоциирует полностью, а по второй — частично с $pK_{a_2} = 1,92$ при 25°C . Образует два ряда солей — сульфаты и гидросульфаты:



- (c) Вследствие высокой склонности к диссоциации гидросульфат-иона соответствующие соли обладают сильноокислой реакцией среды:



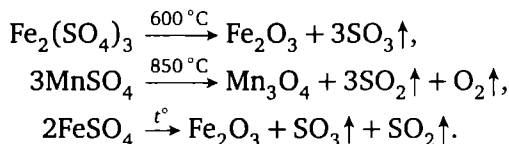
- (d) В растворах концентрации выше 70–75 %, где присутствует значительное количество гидросульфат-ионов, серная кислота проявляет окислительные свойства:



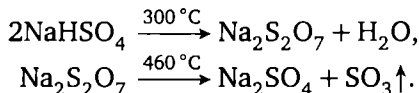
Основным продуктом восстановления серной кислоты является диоксид серы SO_2 , но реакцию записывают в формате восстановления до H_2S , чтобы подчеркнуть, что он в ней образуется, в отличие от реакции с бромидом.

- (e) Сульфаты малоактивных металлов разлагаются при нагревании, при этом возможно окисление металла до более высокой степени

окисления:



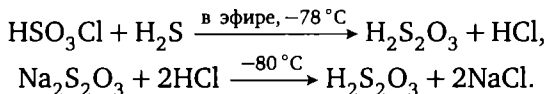
(f) При прокаливании гидросульфаты щелочных металлов последовательно разлагаются до пиросульфатов и сульфатов:



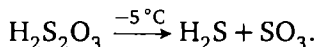
Оксокислоты с двумя и более атомами серы

1. Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ представляет собой тиопроизводное серной кислоты, выделенное в чистом виде и неустойчивое в водной среде.

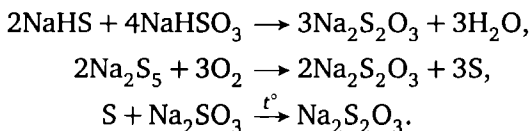
(a) Тиосерная кислота образуется при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты HSO_3Cl и сероводорода, а также при действии хлороводорода на безводный тиосульфат натрия:



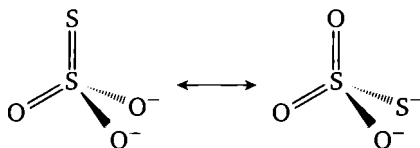
(b) При повышении температуры до -5°C вещество разлагается:



(c) Её соли — тиосульфаты — легко образуются при сопропорционировании в щелочной среде, окислении пентасульфидов щелочных металлов и спекании серы с сульфитами:



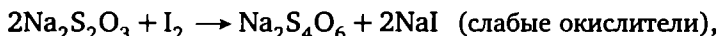
(d) Тиосульфат-ион существует в растворе в виде двух резонансных форм:



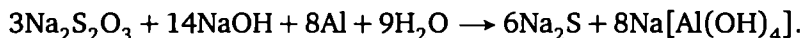
Более устойчивая структура

(e) Тиосульфат натрия является типичным восстановителем: под действием слабых окислителей превращается в элементарную серу,

а с сильными образует сульфат:



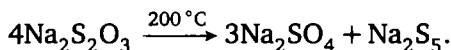
(f) Под действием сильных восстановителей восстанавливается до сульфида:



(g) Тиосульфат-ион является хорошим комплексообразователем, способным переводить в раствор плохо растворимые галогениды серебра:

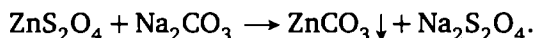
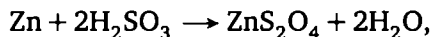
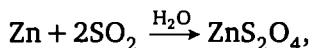


(h) При повышенной температуре тиосульфаты щелочных металлов разлагаются с образованием сульфатов и пентасульфидов:

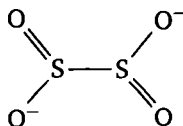


2. Дитионистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ известна лишь в водных растворах, в чистом виде не выделена.

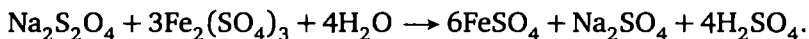
(a) Сильные восстановители превращают диоксид серы или сернистую кислоту в дитиониты:



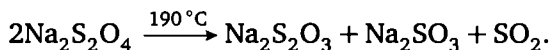
(b) Дитионит-ион имеет в своём составе два четырёхвалентных атома серы, связанных ковалентно:



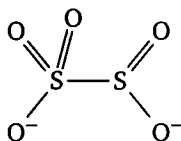
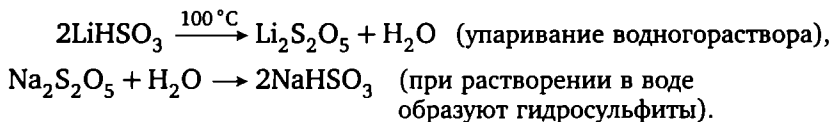
(c) Дитиониты проявляют сильные восстановительные свойства:



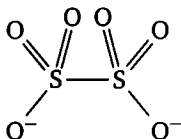
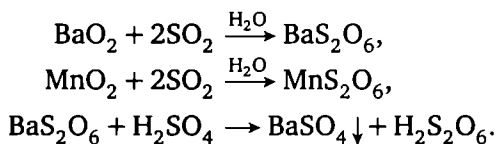
(d) При повышенной температуре дитиониты разлагаются:



3. Из производных дисернистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ известны лишь соли — пиросульфиты, образующиеся при упаривании растворов гидросульфитов щелочных металлов:

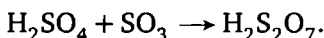


4. Дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ известна лишь в водных растворах, её соли образуются при окислении водных растворов диоксида серы с помощью пероксида бария или диоксида марганца:

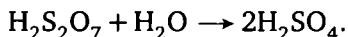


5. Дисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ представляет собой белые прозрачные кристаллы, дымящие на воздухе.

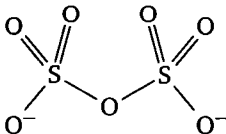
- (а) Дисерная кислота образуется при растворении триоксида серы в концентрированной серной кислоте:



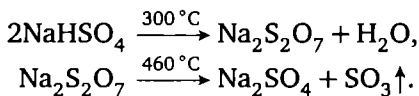
- (b) Дисерная кислота нацело разлагается водой, превращаясь в серную:



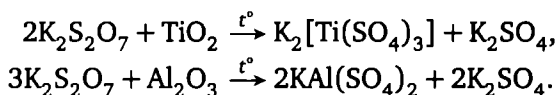
- (c) В структуре дисерной кислоты и её солей появляется мостиковый атом кислорода:



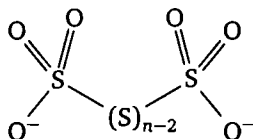
- (d) Её соли — пиросульфаты — образуются при термическом разложении гидросульфатов, а при повышенной температуре разлагаются до сульфатов:



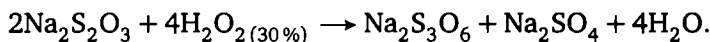
- (е) Пиросульфаты щелочных металлов используются для перевода многих инертных оксидов в растворимые соединения:



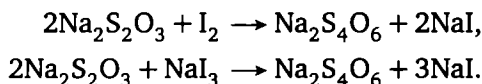
6. Политионовые кислоты обладают общей формулой $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, где n может принимать значения от 3 до 22. Они являются своеобразными старшими братьями дитионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.



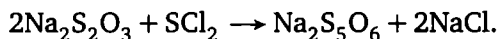
- (а) Соль тритионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ — тритионат натрия — образуется при окислении тиосульфата концентрированным раствором пероксида водорода:



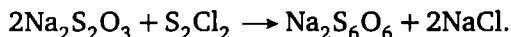
- (б) Соль тетратионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ — тетратионат натрия — образуется при окислении тиосульфата молекулярным иодом или трииодидами щелочных металлов:



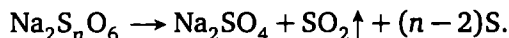
- (с) Соль пентатионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ — пентатионат натрия — образуется при взаимодействии тиосульфата натрия и дихлорида серы:



- (д) Соль гексатионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ — гексатионат натрия — образуется при взаимодействии тиосульфата натрия и дихлорида дисеры:



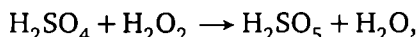
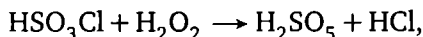
- (е) Политионаты термически неустойчивы и легко разлагаются с образованием сульфатов, диоксида серы и серы:



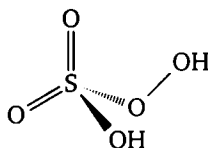
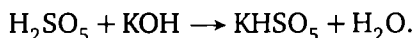
Пероксокислоты серы и их соли

1. Пероксомonosерная кислота Каро H_2SO_5 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество.

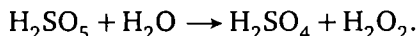
- (a) Образуется при обработке хлорсульфоновой или серной кислот концентрированным раствором пероксида водорода или действием концентрированной серной кислоты на пероксодисульфаты:



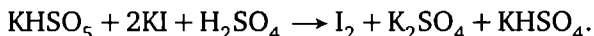
- (b) H_2SO_5 является сильной одноосновной кислотой, поскольку пероксидная группа проявляет очень слабые кислотные свойства и в водных растворах практически не диссоциирует:



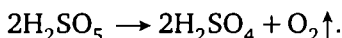
- (c) Водные растворы кислоты Каро постепенно разлагаются:



- (d) Кислота Каро и её соли — пероксомоносульфаты — являются мощными окислителями:

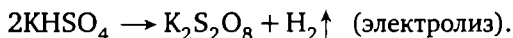
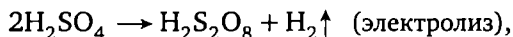


- (e) Пероксомоносерная кислота очень взрывоопасна:

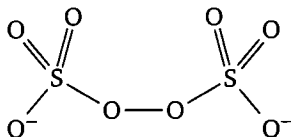


2. Пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество.

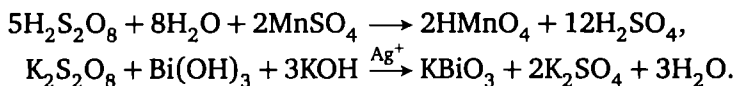
- (a) Пероксодисерная кислота и её соли образуются при электролизе серной кислоты и гидросульфатов щелочных металлов:



- (b) В структуре пероксодисерной кислоты и её солей появляется пероксидный мостик $-\text{O}-\text{O}-$:



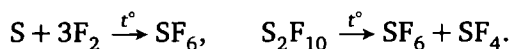
- (с) Пероксодисерная кислота и пероксодисульфаты являются крайне сильными окислителями, способными окислять соли двухвалентного марганца и трёхвалентного висмута до перманганатов и висмутатов соответственно:



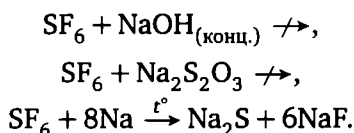
Бинарные соединения серы и фтора

1. Гексафторид серы SF_6 представляет собой тяжёлый бесцветный газ без вкуса и запаха.

- (а) Образуется при взаимодействии простых веществ или разложении декафторида дисеры:

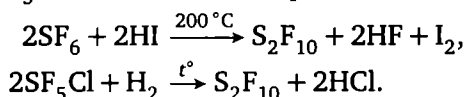


- (б) Гексафторид серы устойчив к действию воды, кислот, щелочей и водных растворов восстановителей. Его удаётся разрушить лишь под действием кипящего расплава натрия:

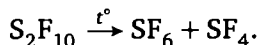


2. Декафторид дисеры S_2F_{10} представляет собой бесцветную жидкость с запахом жжёных спичек.

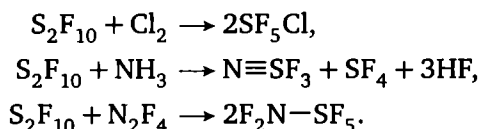
- (а) Основным способом получения декафторида дисеры является высокотемпературное восстановление SF_6 под действием иодоводорода или обработка SF_5Cl с помощью водорода:



- (б) При повышенной температуре вещество разлагается на тетрафторид и гексафторид:

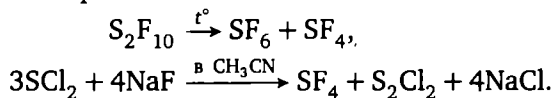


- (с) Связь S—S легко разрушается под действием хлора, аммиака и тетрафторида диазота N_2F_4 :

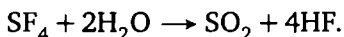


3. Тетрафторид серы SF_4 представляет собой бесцветный едкий газ, легко гидролизующийся на воздухе.

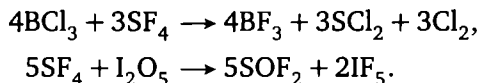
- (а) Тетрафторид серы образуется при термическом разложении декафторида дисеры или при взаимодействии дихлорида серы и фторида натрия в ацетонитриле:



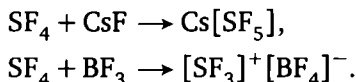
- (б) Тетрафторид серы легко гидролизуется водой и дымит на воздухе:



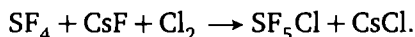
- (с) Тетрафторид серы используется как мощный фторирующий агент. С его помощью иногда осуществляют фторирование органических соединений:



- (д) Вещество проявляет как кислотные, так и основные свойства по Льюису:

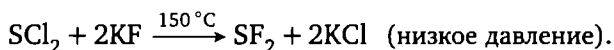


- (е) Под действием смеси хлора и фторида цезия превращается в смешанный галогенид серы:

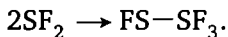


4. Дифторид серы SF_2 представляет собой бесцветный газ.

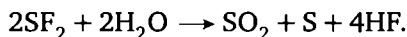
- (а) Образуется при нагревании в вакууме дихлорида серы и фторида калия или фторида ртути:



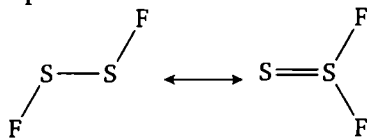
- (б) Несмотря на внешнюю схожесть с сероводородом и дихлоридом серы, дифторид очень неустойчив и легко димеризуется:



- (с) Дифторид серы очень легко гидролизуется водой, образуя фтороводород, серу и диоксид серы:

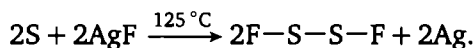


5. Дифторид дисеры S_2F_2 представляет собой бесцветный газ, существующий в виде двух изомеров:

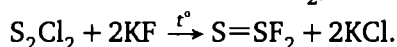
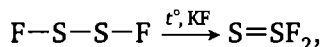


Более устойчивая структура

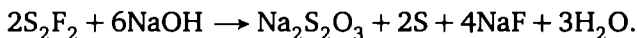
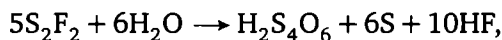
- (а) Менее устойчивая модификация дифторида дисеры образуется при мягком фторировании серы с помощью фторида серебра при 125 °C:



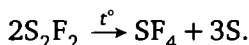
- (б) При нагревании с фторидом калия изомеризуется в более устойчивую форму, которую также можно получить фторированием дихлорида серы:



- (с) Дифторид дисеры является гигроскопичным, легко разлагается водой и щелочами:



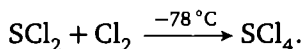
- (д) При повышенной температуре разлагается на тетрафторид серы и серу:



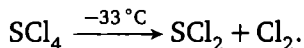
Бинарные соединения серы и других галогенов

1. Хлорид серы (IV) SCl_4 представляет собой крайне неустойчивые бледно-жёлтые кристаллы.

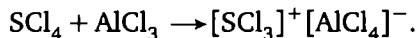
- (а) Образуется при хлорировании дихлорида серы жидким хлором при температуре -78°C :



- (б) При повышении температуры до -33°C тетрахлорид серы разлагается:

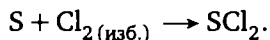


- (с) Проявляет свойства основания Льюиса, взаимодействуя с кислотами с образованием аддуктов:

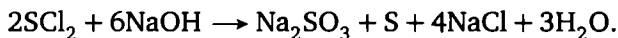
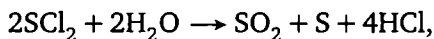


2. Хлорид серы (II) SCl_2 представляет собой тёмно-красную токсичную жидкость с резким запахом.

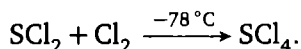
- (а) Дихлорид серы образуется при взаимодействии простого вещества с избытком хлора:



- (б) Дихлорид серы легко разлагается водой и водными растворами щелочей:

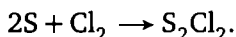


- (с) При пониженной температуре дихлорид серы окисляется жидким хлором до тетрахлорида:

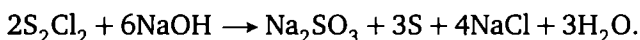
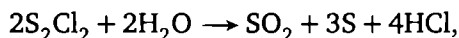


3. Хлорид серы (I) S_2Cl_2 представляет собой маслянистую жёлто-оранжевую жидкость.

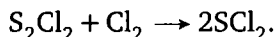
- (а) Дихлорид дисеры образуется при взаимодействии простых веществ:



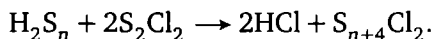
- (б) Дихлорид дисеры легко разлагается водой и водными растворами щелочей:



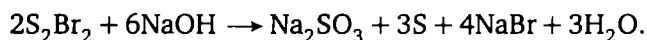
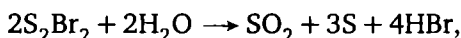
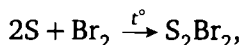
- (с) Хлорид серы (I) окисляется избытком хлора до дихлорида:



4. Низшие хлориды серы S_xCl_2 могут быть получены взаимодействием полисульфанов и хлорида серы (I):



5. Среди бинарных соединений серы и брома известен лишь дибромид дисеры S_2Br_2 , представляющий собой красную гигроскопичную жидкость:



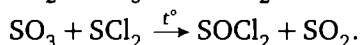
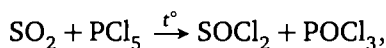
6. Бинарные соединения серы и иода в настоящее время неизвестны.

Оксогалогениды и галогенкислоты серы

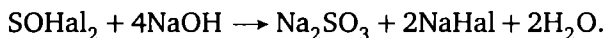
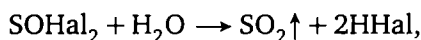
1. Оксогалогениды серы (IV) SOHal_2 .

- (а) Известны все тионилгалогениды, за исключением иодида SOI_2 .

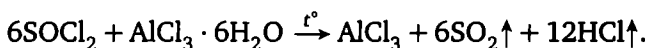
- (б) Наиболее хорошо изучен хлористый тионил, образующийся при хлорировании диоксида серы или сопропорционировании триоксида и дихлорида:



- (с) Тионилгалогениды легко разлагаются водой и растворами щелочей:

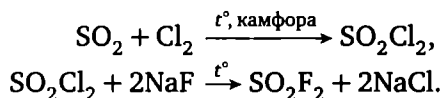


- (d) Тионилхлорид широко используется при получении безводных хлоридов металлов из их кристаллогидратов:

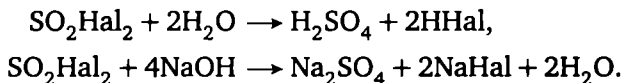


2. Оксогоалогениды серы (VI) SO_2Hal_2 .

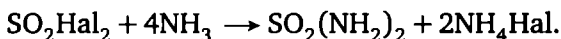
- (a) Известны все сульфурилгалогениды, за исключением иодида SO_2I_2 .
 (b) Наиболее хорошо изучен хлористый сульфурил, образующийся при хлорировании диоксида серы в присутствии камфоры. Остальные галогениды получаются в результате обменных взаимодействий:



- (c) Сульфурилгалогениды легко разлагаются водой и растворами щелочей:

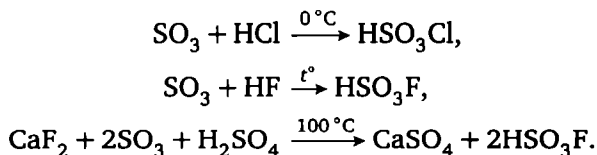


- (d) Сульфурилгалогениды взаимодействуют с аммиаком, образуя сульфуриламид:

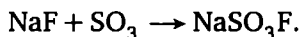


3. Галогенсульфовые кислоты HSO_3Hal .

- (a) среди галогенсульфовых кислот известны и получены в чистом виде лишь соединения с атомами фтора и хлора, образующиеся при взаимодействии трифторида серы с соответствующими галогеноводородами:

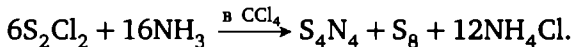


- (b) Представляют собой очень сильные одноосновные кислоты, соли которых — галогенсульфонаты — также известны:

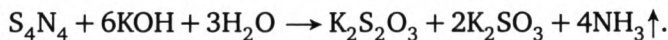


Бинарные соединения серы и азота

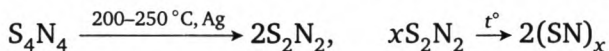
1. Среди бинарных соединений азота и серы известен лишь оранжево-жёлтый нитрид S_4N_4 , образующийся при взаимодействии дихлорида серы и аммиака:



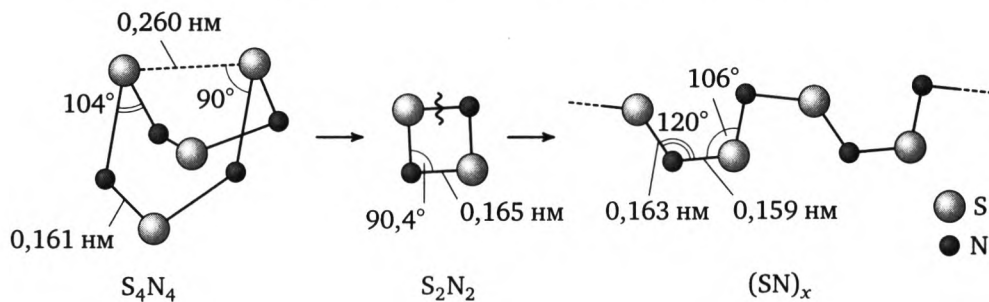
2. Нитрид серы практически нерастворим в воде, но легко гидролизуется щёлочью с образованием смеси сульфита и тиосульфата:



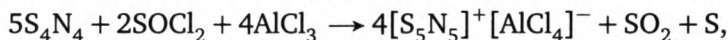
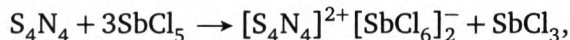
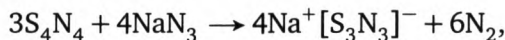
3. При нагревании S_4N_4 образуется сначала циклический димер S_2N_2 , а после — полимер $(\text{SN})_x$, обладающий высокой электропроводностью:



— полимер, обладающий высокой электропроводностью.



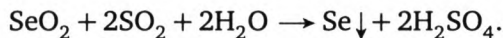
4. Фрагменты $(\text{SN})_x$ входят в состав большого числа соединений:



14.3. Химия соединений селена

Получение селена

1. Собственных значимых месторождений не образует, обычно сопутствует сере.
2. Обычно селен выделяют из руды в виде диоксида, который затем восстанавливают до простого вещества с помощью диоксида серы:



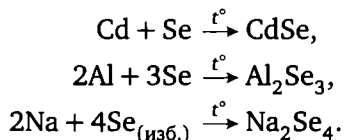
Аллотропные модификации селена

1. Наиболее термодинамически стабильной модификацией является **серый селен**, состоящий из бесконечных цепей Se_∞ .
2. Обычно образующийся при восстановлении из водных растворов **красный селен** содержит кольцевые молекулы Se_8 .

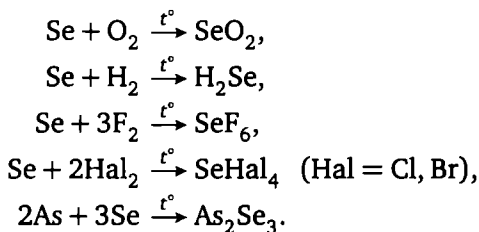
3. Ещё одной аллотропной модификацией является **чёрный селен**, представляющий собой циклы Se_n большого размера.

Свойства простого вещества

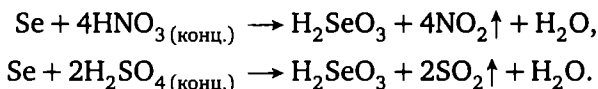
1. Селен, будучи типичным неметаллом, способен взаимодействовать с различными металлами с образованием селенидов или полиселенидов:



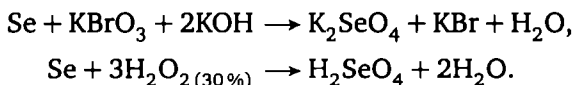
2. Взаимодействует с большинством неметаллов, за исключением инертных газов, иода, азота, серы и углерода:



3. При растворении в кислотах-окислителях элементарный селен превращается в селенистую кислоту:



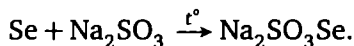
4. В присутствии сильных окислителей или при окислении в щелочных расплавах превращается в селеновую кислоту или её соли:



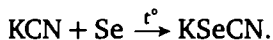
5. При кипячении в щелочах селен диспропорционирует с образованием смеси селенита и селенида:



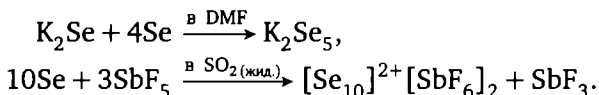
6. По аналогии с серой при спекании с сульфитами щелочных металлов образует селеносульфаты:



7. При спекании с цианидами щелочных металлов превращает их в селеноцианаты:

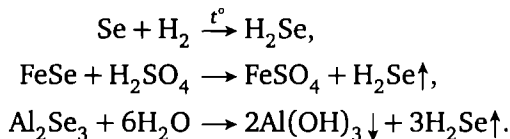


8. Селен склонен к образованию поликатионов и полианионов:

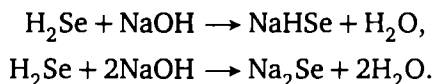


Селеноводород H_2Se и его соли

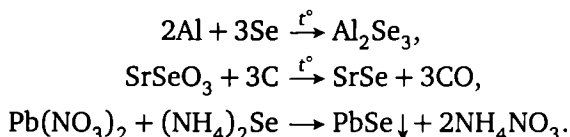
1. Селеноводород может быть получен прямым синтезом, а также водной или кислотной обработкой селенидов различных металлов:



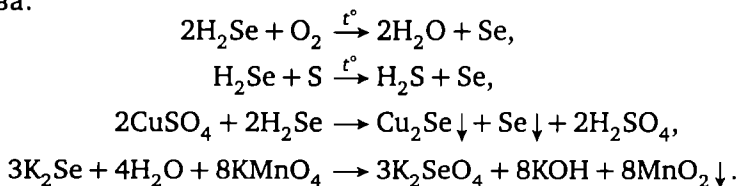
2. Довольно плохо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной селеноводородной кислоты с $pK_{a1} = 3,77$, $pK_{a2} = 11,00$ при 25°C :



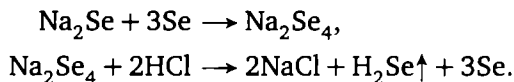
3. Основными методами получения селенидов металлов являются прямой синтез, восстановление высших кислородсодержащих солей и обменные реакции:



4. Селеноводород и селениды проявляют сильные восстановительные свойства:



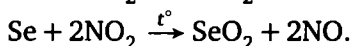
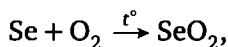
5. При сплавлении селенидов с избытком простого вещества образуются полиселениды, разрушающиеся кислотами с выделением селеноводорода:



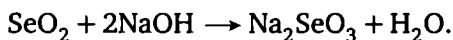
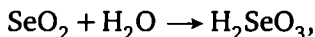
Бинарные соединения селена и кислорода

1. Диоксид селена SeO_2 представляет собой твёрдое вещество бледно-розового цвета с запахом гнилой редьки.

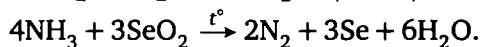
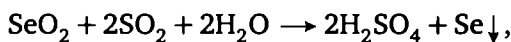
- (а) Диоксид селена образуется при окислении простого вещества кислородом или диоксидом азота:



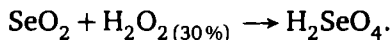
- (б) Хорошо растворяется в воде с образованием селенистой кислоты, а с щелочами образует её соли:



- (с) Для диоксида селена характерны окислительные свойства, при этом он восстанавливается до простого вещества:

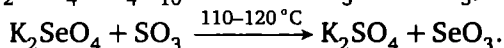
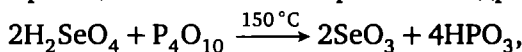


- (д) Под действием сильных окислителей диоксид селена может проявлять и восстановительные свойства:

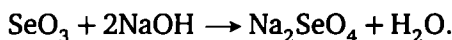
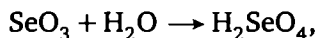


2. Триоксид селена SeO_3 представляет собой бесцветные, чрезвычайно ядовитые кристаллы.

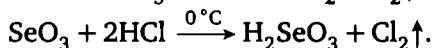
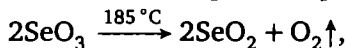
- (а) Триоксид селена образуется при обезвоживании селеновой кислоты или обменной реакции селенатов с серным ангидридом:



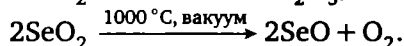
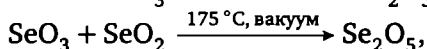
- (б) Бурно растворяется в воде с образованием селеновой кислоты, а с щелочами образует её соли:



- (с) Триоксид селена термически неустойчив и является мощнейшим окислителем, способным выделять хлор из хлороводорода:



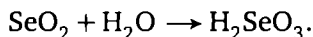
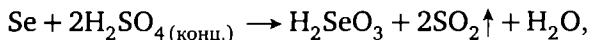
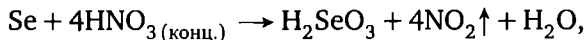
3. Известны и другие оксиды селена Se_2O_5 , SeO , образующиеся в вакууме при нагревании диоксида и триоксида или их сопорционировании:



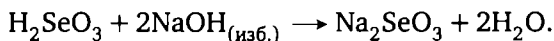
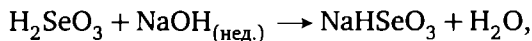
Оксокислоты селена и их соли

1. Селенистая кислота H_2SeO_3 представляет собой очень гигроскопичные белые ромбические кристаллы.

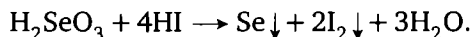
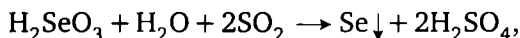
(а) Селенистая кислота образуется при растворении простого вещества в кислотах-окислителях и диоксида селена в воде:



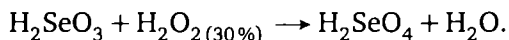
- (б) Представляет собой двухосновную кислоту средней силы с $pK_{a_1} = 2,75$, $pK_{a_2} = 8,50$ при 25°C , образующую два ряда солей — селенитов и гидроселенитов:



- (с) Для селенистой кислоты наиболее ярко выражены окислительные свойства, при этом она восстанавливается до красной аллотропной модификации простого вещества:

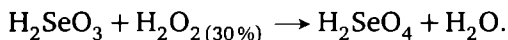
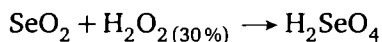
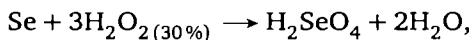


- (д) Под действием сильных окислителей селенистая кислота может проявлять восстановительные свойства:

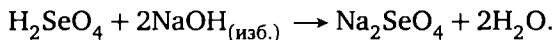
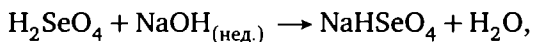


2. Селеновая кислота H_2SeO_4 представляет собой очень гигроскопичное бесцветное кристаллическое вещество.

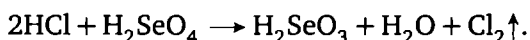
(а) Селеновая кислота образуется при окислении простого вещества, диоксида селена или селенистой кислоты с помощью концентрированного раствора пероксида водорода:



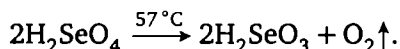
- (б) Является сильной кислотой: по первой ступени диссоциирует полностью, а по второй — частично с $pK_{a_2} = 2,01$ при 25°C . Образует два ряда солей — селенаты и гидроселенаты:



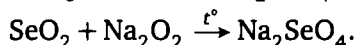
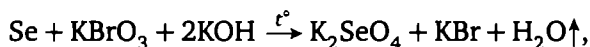
- (с) Селеновая кислота является сильнейшим окислителем, способным растворять золото и выделять хлор из концентрированной соляной кислоты:



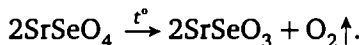
- (d) При незначительном нагревании селеновая кислота разлагается с выделением кислорода:



- (е) Основным методом получения селенатов является окисление простого вещества или диоксида при спекании с сильным окислителем и щелочным реагентом:

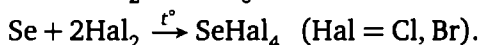
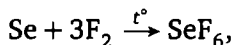


- (f) В отличие от сульфатов, селенаты щелочноземельных металлов при прокаливании превращаются в селениты:

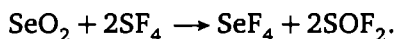


Бинарные соединения селена и галогенов

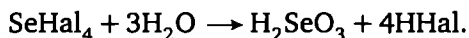
1. Селен образует бинарные соединения со всеми галогенами, за исключением иода.
2. Основным методом получения галогенидов селена является прямое взаимодействие:



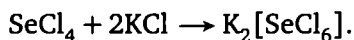
3. Тетрафторид селена образуется в ходе реакции диоксида селена с тетрафторидом серы:



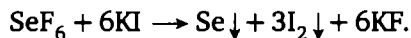
4. Все тетрагалогениды селена легко гидролизуются водой:



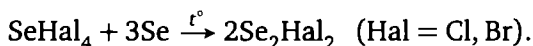
5. Тетрагалогениды селена являются кислотами Льюиса:



6. Гексафторид селена разрушается лишь водными растворами сильных восстановителей:



7. При соотношении тетрагалогенидов селена и простого вещества образуются низшие хлорид Se_2Cl_2 и бромид Se_2Br_2 :

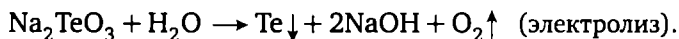
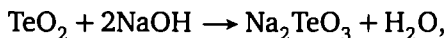


8. Для всех галогенов, за исключением иода, известны соответствующие оксогоалогениды селена — SeOHal_2 и SeO_2Hal_2 .

14.4. Химия соединений теллура

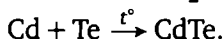
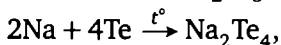
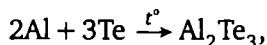
Получение теллура

1. Собственных значимых месторождений теллур не образует, обычно сопутствует сере в сульфидных рудах.
2. Из руды теллур обычно выделяют в виде диоксида, который затем переводят в теллурит и электролитически восстанавливают:

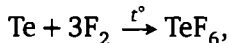
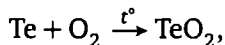


Свойства простого вещества

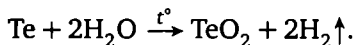
1. Теллур, будучи типичным неметаллом, способен взаимодействовать с различными металлами с образованием теллуридов или полителлуридов:



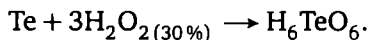
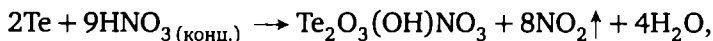
2. Взаимодействует лишь с достаточно активными неметаллами, как правило переходя в соединения четырёхвалентного теллура:



3. Вытесняет водород из перегретого водяного пара, образуя диоксид:



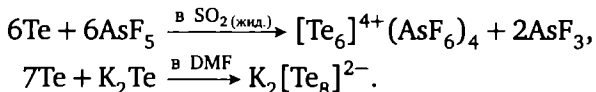
4. Растворяется в кислотах-окислителях, образуя соединения теллура в степенях окисления +4 и +6:



5. При кипячении в щелочах теллур диспропорционирует с образованием смеси теллурита и теллурида:

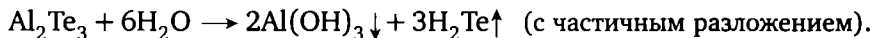


6. Теллур склонен к образованию поликатионов и полианионов:

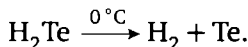


Теллуридоводород H_2Te и его соли

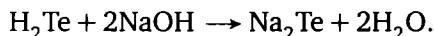
1. Классическим способом получения теллуридоводорода является водный гидролиз теллурида алюминия, при этом часть образующегося газа распадается на простые вещества:



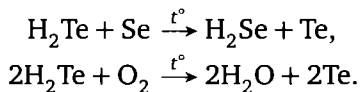
2. Теллуридоводород очень неустойчив и уже при 0°C медленно распадается на простые вещества:



3. Довольно плохо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной теллуридоводородной кислоты, кислые соли которой неизвестны:



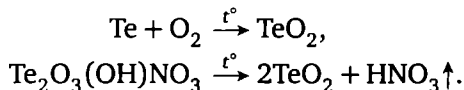
4. Теллуридоводород проявляет очень сильные восстановительные свойства:



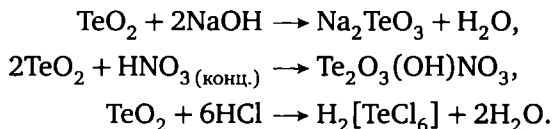
Бинарные соединения теллура и кислорода

1. Диоксид теллура TeO_2 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, практически нерастворимое в воде.

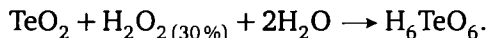
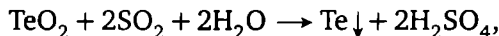
- (а) Диоксид теллура образуется при окислении простого вещества и термическом разложении оксогидроксонитрата теллура (IV):



- (б) Диоксид теллура проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотной составляющей:

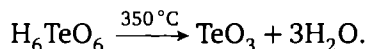


- (с) Диоксид теллура проявляет окислительно-восстановительную двойственность:

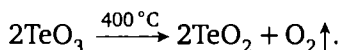


2. Триоксид теллура TeO_3 представляет собой кристаллическое вещество жёлто-оранжевого или серого цвета, практически нерастворимое в воде.

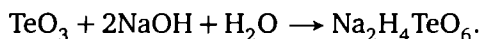
- (а) Удобным методом получения триоксида теллура является термическое разложение теллуровой кислоты:



- (б) При повышенной температуре триоксид теллура легко разлагается до диоксида:



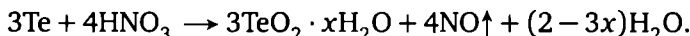
- (с) Триоксид теллура проявляет типичные кислотные свойства, с щелочами образуя теллураты — соли теллуровой кислоты:



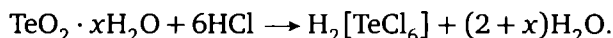
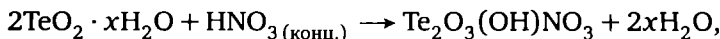
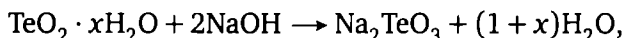
Оксокислоты теллура и их соли

1. Гидратированный диоксид теллура $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде.

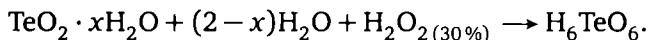
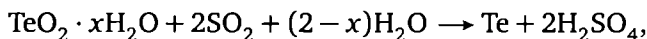
- (а) Гидратированный диоксид теллура образуется при гидролизе тетрагалогенидов и при окислении простого вещества разбавленной азотной кислотой:



- (б) Проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотной составляющей:

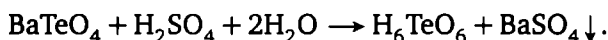
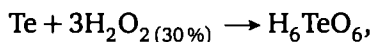
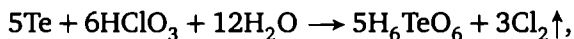


- (с) Гидратированный диоксид теллура проявляет окислительно-восстановительную двойственность:

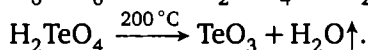
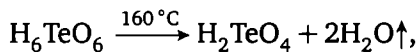


2. Теллуровая кислота H_6TeO_6 представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде.

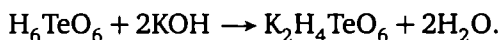
- (а) Теллуровая кислота образуется в ходе обменных реакций и при окислении простого вещества или соединений в степени окисления +4 сильными окислителями:



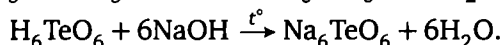
- (б) При повышенной температуре ортотеллуровая кислота сначала превращается в мета-форму, а затем разлагается с образованием триоксида теллура:



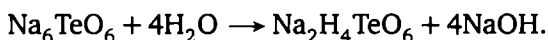
- (с) Теллуровая кислота в водных растворах является слабой двухосновной с $pK_{a_1} = 7,68$, $pK_{a_2} = 11,30$ при 25°C , поскольку $pK_{a_3} - pK_{a_6} > pK_w$:



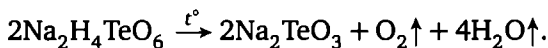
- (д) Средние теллулаты обычно образуются при окислении теллуридов в щелочном расплаве или спекании щелочей и теллуровой кислоты:



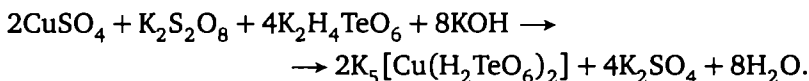
- (е) Средние теллулаты, образующиеся твёрдофазно, в водных растворах легко гидролизуются:



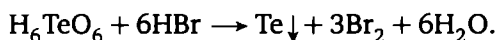
- (ф) При повышенной температуре теллулаты разлагаются до теллуридов:



- (г) Теллулаты стабилизируют некоторые переходные металлы в высоких степенях окисления за счёт образования устойчивых комплексов:



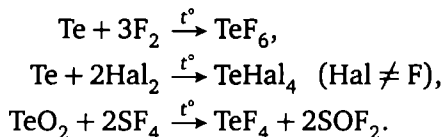
- (х) Теллуровая кислота является сильным окислителем, как правило восстанавливающимся до элементарного теллура:



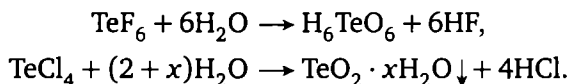
Бинарные соединения теллура и галогенов

1. Гексафторид теллура и остальные тетрагалогениды теллура обычно получают прямым взаимодействием, в то время как тетрафторид обра-

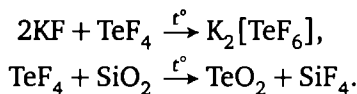
зуется при фторировании диоксида:



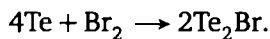
2. Фториды и тетрахлорид теллура легко гидролизуются водой, в то время как TeBr_4 и TeI_4 устойчивы к её действию:



3. Тетрафторид теллура проявляет свойства кислоты Льюиса и является неплохим фторирующим агентом:



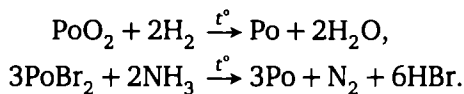
4. Получены и описаны низшие галогениды теллура — хлорид Te_3Cl_2 и бромид Te_2Br :



14.5. Химия соединений полония

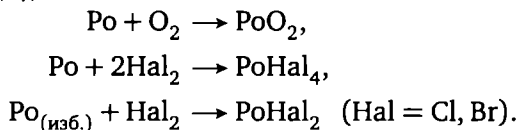
Получение полония

1. Собственных значимых минералов не образует, получается как промежуточный продукт распада природных радионуклидов — урана, тория и других.
2. После извлечения из руды и выделения полоний переводят в диоксид или бромид, а затем восстанавливают до простого вещества:

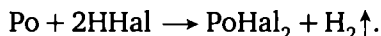


Свойства простого вещества

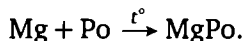
1. Полоний не образует стабильных изотопов, период полураспада наиболее устойчивого ^{209}Po составляет 126 лет.
2. Полоний легко окисляется кислородом и галогенами до соединений в степени окисления +4:



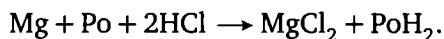
3. Полоний находится в ряду напряжений левее водорода, поэтому легко растворяется в растворах кислот-неокислителей с образованием розовых растворов солей двухвалентного полония:



4. При сплавлении с активными металлами образуются полониды:



5. Жидкий гидрид полония PoH_2 получен в следовых количествах действием на смесь магния и полония соляной кислотой:

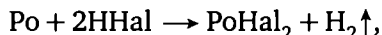


6. При длительном хранении полоний загрязняется примесью полонида свинца:

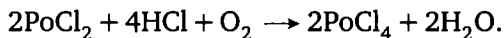


Соединения полония в степени окисления +2

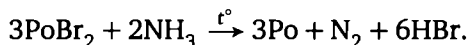
1. Соли двухвалентного полония образуются при растворении металла в кислотах-неокислителях или при окислении избытка простого вещества некоторыми галогенами:



2. Соли двухвалентного полония Po^{2+} окрашены в розовый цвет, однако они довольно быстро меняют свой цвет на жёлтый из-за перехода полония в степень окисления +4 под действием кислорода или при радиолизе воды:

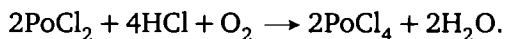
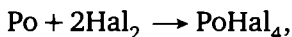
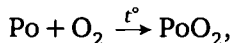


3. В присутствии восстановителей соли двухвалентного полония могут быть превращены в простое вещество:



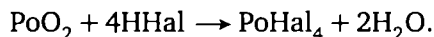
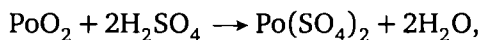
Соединения полония в степени окисления +4

1. Соединения четырёхвалентного полония могут быть получены при окислении простого вещества или соединений двухвалентного полония:

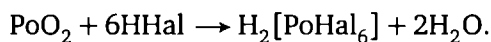
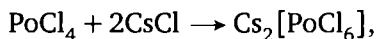


2. Соли четырёхвалентного полония Po^{4+} окрашены в жёлтый цвет.

3. Диоксид полония PoO_2 проявляет типичные основные свойства, взаимодействуя с кислотами с образованием солей:



4. Галогениды четырёхвалентного полония проявляют свойства кислот Льюиса:



14.6. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2018–2019, МЭ, 10-4.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, МЭ, 10-5.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, МЭ, 10-12.
- ☐ ВсОШ, 2023–2024, МЭ, 11-10.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2012–2013, ЗЭ, 8-6.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 9-4.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 9-5.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 9-3.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 9-5.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 11-1.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 11-4.

Региональный и заключительный этапы Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2010–2011, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, РЭ, 9-5.

- ☐ ВсОШ, 2023–2024, РЭ, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2005–2006, ЗЭ, 1-й тур, 9-6.
- ☐ ВсОШ, 2008–2009, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, ЗЭ, 1-й тур, 10-5.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 1-й тур, 10-2.
- ☐ ВсОШ, 2007–2008, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2007–2008, ЗЭ, 2-й тур, ХиЖ-1.
- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2009–2010, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 2-й тур, НХ-5.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.

Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2007, 1-й тур, задача 6.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2010, 1-й тур, задача 7.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2011, 1-й тур, задача 3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2015, 1-й тур, задача 5.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2020, 1-й тур, задача 1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2023, 1-й тур, задача 4.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2007, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2014, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2017, 2-й тур, НХ-1.

Задачи других олимпиад

- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2021, ЗЭ, 2-й тур, 10-1.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2023, ЗЭ, 2-й тур, 11-3.

Авторские задачи

☐ Задача 1.

Простое вещество **A** красного цвета, играющее огромную биологическую роль в живых организмах, реагирует с недостатком кислорода, при этом образуется оксид **B** (реакция 1), легко растворимый в воде с образованием бесцветного раствора двухосновной кислоты **C** (реакция 2), при добавлении к которому гидроксида калия образуется средняя соль **D** (реакция 3). При сплавлении порошка **A** с гидроксидом калия и бертолетовой солью образуется вещество **E** (реакция 4). При добавлении к растворам **D** и **E** хлорида стронция выпадают осадки белого цвета **F** и **G** соответственно, отличающиеся на 1 атом кислорода (реакции 5 и 6).

Взаимодействие **A** с натрием приводит к бинарному соединению **H** (реакция 7), которое при действии соляной кислоты разлагается с выделением очень ядовитого газа **I** с неприятным запахом (реакция 8), легко сгорающего на воздухе. Реакция **H** с двумя эквивалентами иодметана приводит к очень токсичному веществу **J**, содержащему 72,47 % элемента **A** по массе (реакция 9).

Взаимодействие **A** с хлором приводит к продукту **K** (реакция 10), который легко разрушается водой с образованием кислоты **C** (реакция 11). Реакция простого вещества со фтором протекает очень бурно, при этом образуется высший крайне инертный фторид **L** (реакция 12), который удаётся разрушить водным раствором тиосульфата натрия.

Большой интерес представляет реакция **A** с ацетиленом при 420 °С, приводящая к органическому производному **M**, содержащему 60,30 % элемента **A** по массе и имеющему в своём составе пятичленный цикл (реакция 13).

Реакция избытка **A** с пентафторидом сурьмы в жидком диоксиде серы приводит к тёмно-красным солеобразным кристаллам **N** (реакция 14), содержащим двухзарядный катион и 19,31 % сурьмы по массе.

Вопросы и задания.

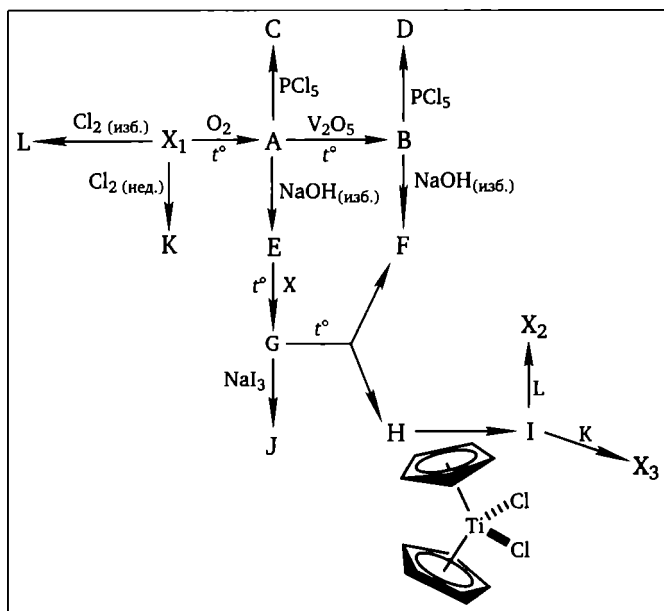
1. Установите формулы веществ **A–N**.
2. Напишите уравнения реакций 1–14.
3. К каким классам органических соединений относятся **J** и **M**?

☐ Задача 2.

Элемент **X** известен человечеству с давних времён. Долгое время он входил в состав греческого огня, а сейчас используется как компонент дымного пороха. Он образует собственные месторождения, а также сопут-

ствуется ртути, железу, цинку, кадмию, свинцу и некоторым другим металлам. Известно большое количество аллотропных модификаций X , отличающихся числом атомов в составе, однако в природе встречается лишь одна из них — X_1 . Остальные могут быть получены лишь в процессе химических реакций.

Вашему вниманию предлагается схема химических превращений, где все зашифрованные вещества содержат элемент X :



Про приведённые вещества известно следующее.

- Вещества X_1 , X_2 и X_3 — различные аллотропные модификации элемента X .
- Вещество H является бинарным.
- Вещества I , K и J содержат 47,34 %, 47,41 % и 47,41 % элемента X по массе соответственно.

Вопросы и задания.

1. Расшифруйте формулы веществ $X_1 - X_3$ и $A-L$.
2. Напишите уравнения всех химических реакций, представленных на схеме.
3. Изобразите структурную формулу вещества I .
4. Предложите двухстадийный метод синтеза хлорида бис-(циклопентадиенил)-титана (IV) (реагента, использующегося для превращения H в I) из природного минерала рутила. Напишите уравнения химических реакций.

14.7. Решение задач

□ Задача 1.

Постараемся определить элемент **A** исходя из его массовой доли в соединении **J**, которое образуется при замещении атома натрия в бинарном соединении **H** на фрагмент $-\text{CH}_3$. Логично предположить, что, поскольку реакция протекает с 2 эквивалентами CH_3I , образуется соединение состава $(\text{CH}_3)_2\text{X}$. Если предположить, что фрагмент **X** является двухвалентным, то $\text{X} = \text{A}$. В случае более высокой валентности элемента **X** может содержать атомы натрия и/или водорода.

Проверим первое предположение:

$$\omega(\text{A}) = \frac{M(\text{A})}{M(\text{A}) + 2 \cdot 15} = 0,7247,$$

следовательно, $M(\text{A}) = 78,972$ г/моль. Данной молярной массе соответствует селен, **A** — Se, значит, **J** — $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$.

Сгорание селена в недостатке кислорода приводит к диоксиду **B** — SeO_2 , растворением которого в воде получают двухосновную селенистую кислоту **C** — H_2SeO_3 . Нейтрализация её гидроксидом калия приводит к селениту **D** — K_2SeO_3 . Добавление к **D** хлорида стронция приводит к нерастворимому селениту стронция **F** — SrSeO_3 . Осадок **G**, содержащий на 1 атом кислорода больше, является селенатом: **G** — SrSeO_4 . Поэтому соединение **E**, образующееся при окислении селена бертолетовой солью в расплаве щёлочи, — селенат: **E** — K_2SeO_4 .

Реакция селена и натрия приводит к селениду **H** — Na_2Se , который легко разлагается под действием соляной кислоты до сеноводорода **I** — H_2Se .

Из степени окисления селена в кислоте **C** следует, что продукт хлорирования простого вещества **K** имеет формулу SeCl_4 , а со фтором образуется высший фторид **L** — SeF_6 .

Взаимодействие селена и ацетилена приводит к соединению **M** с массовой долей селена 60,30 %. Если предположить, что оно содержит 1 атом селена, то остаток соответствует 52 г/моль, что в 2 раза больше, чем у ацетилена. Значит, формула данного вещества **M** имеет вид SeC_4H_4 , что соответствует ароматическому гетероциклу селенофену.

Расчёт вещества **N** можно осуществить исходя из массовой доли селена. Логично, что, поскольку образуется солеподобное соединение, в качестве аниона будет выступать гексафтороантимонат SbF_6^- . Тогда в состав катиона будет входить нечто с молярной массой 394,806 г/моль (после вычета SbF_6^-), что соответствует 5 атомам селена. Следовательно, простейшая формула вещества имеет вид $\text{Se}_5^+(\text{SbF}_6)^-$, но, поскольку катион двухзарядный, заключаем, что **N** — $[\text{Se}_{10}](\text{SbF}_6)_2$.

Уравнения реакций:

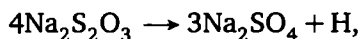
- 1) $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SeO}_2$;
- 2) $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$;
- 3) $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Se} + \text{KClO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SeO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{SrCl}_2 \rightarrow \text{SrSeO}_3 \downarrow + 2\text{KCl}$;
- 6) $\text{K}_2\text{SeO}_4 + \text{SrCl}_2 \rightarrow \text{SrSeO}_4 \downarrow + 2\text{KCl}$;
- 7) $2\text{Na} + \text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se}$;
- 8) $\text{Na}_2\text{Se} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{Se} \uparrow$;
- 9) $\text{Na}_2\text{Se} + 2\text{CH}_3\text{I} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Se} + 2\text{NaI}$;
- 10) $\text{Se} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SeCl}_4$;
- 11) $\text{SeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HCl}$;
- 12) $\text{Se} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{SeF}_6$;
- 13) $\text{Se} + 2\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{420^\circ\text{C}} \text{C}_4\text{H}_4\text{Se}$;
- 14) $10\text{Se} + 3\text{SbF}_5 \rightarrow [\text{Se}_{10}](\text{SbF}_6)_2 + \text{SbF}_3$.

Диметилселенид **J** — $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ относится к органическим селенидам или простым селеноэфирам, а селенофен **M** — $\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}$ — к ароматическим пятичленным гетероциклам.

□ Задача 2.

По приведённому в задаче описанию очевидно, что неизвестный элемент **X** — сера. В природе сера встречается в ромбической аллотропной модификации, соответствующей формуле **X**₁ — S₈. При сжигании серы образуется сернистый газ **A** — SO₂. Его окисление с помощью высшего оксида ванадия приводит к серному ангидриду **B** — SO₃, что является важной стадией в производстве серной кислоты. Однотипные реакции, протекающие под действием пентахлорида фосфора, — получение соответствующих оксохлоридов: тионилхлорида **C** — SOCl₂ и сульфурилхлорида **D** — SO₂Cl₂. Растворение оксидов серы в избытке гидроксида натрия приводит к образованию солей: сульфита **E** — Na₂SO₃ и сульфата **F** — Na₂SO₄. Сплавление сульфита натрия с серой является методом получения тиосульфата натрия **G** — Na₂S₂O₃. При реакции тиосульфата натрия с трийодидом натрия, формулу которого можно записать в виде NaI · I₂, образуется тетратионат натрия **J** — Na₂S₄O₆, формулу которого можно подтвердить расчётом.

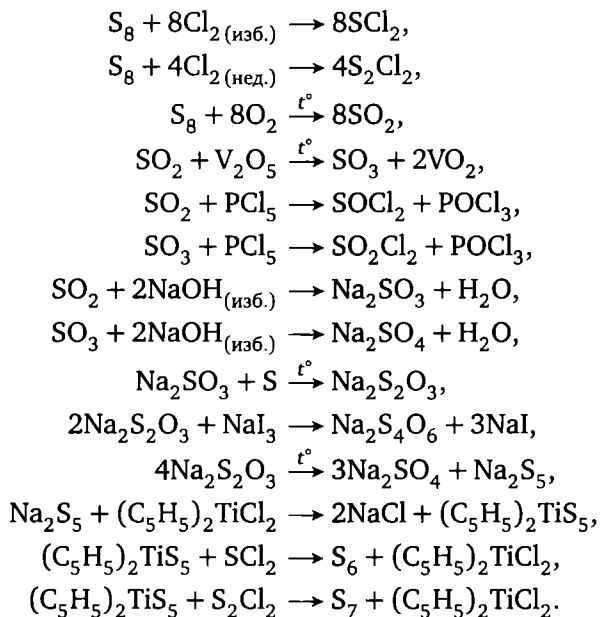
При диспропорционировании тиосульфата натрия образуются сульфат и бинарное вещество **H**, содержащее натрий и серу, что необходимо для получения соотношения Na : S = 1 : 1, как в исходном тиосульфате. Уравнивая реакцию по количеству атомов кислорода, получим



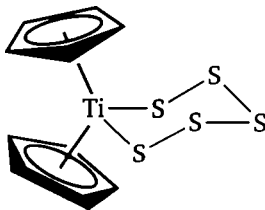
следовательно, $H — Na_2S_5$. Реакция Na_2S_5 с $(C_5H_5)_2TiCl_2$ приводит к образованию $I — (C_5H_5)_2TiS_5$, что согласуется с данными о массовой доле серы в этом веществе.

Реакции хлорирования серы приводят к $K — S_2Cl_2$ и $L — SCl_2$. Состав первого вещества подтверждается расчётами массовой доли. Реакции $(C_5H_5)_2TiS_5$ с SCl_2 и S_2Cl_2 приводят к различным аллотропным модификациям серы, формулы которых имеют вид $X_2 — S_6$ и $X_3 — S_7$ соответственно.

Уравнения реакций:

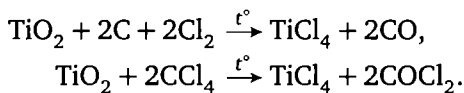


Структурная формула $(C_5H_5)_2TiS_5$:

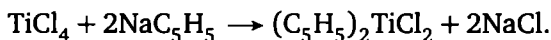


Метод синтеза $(C_5H_5)_2TiCl_2$ состоит из следующих этапов.

1. Превращение рутила TiO_2 в тетрахлорид титана с помощью реакции восстановительного хлорирования:



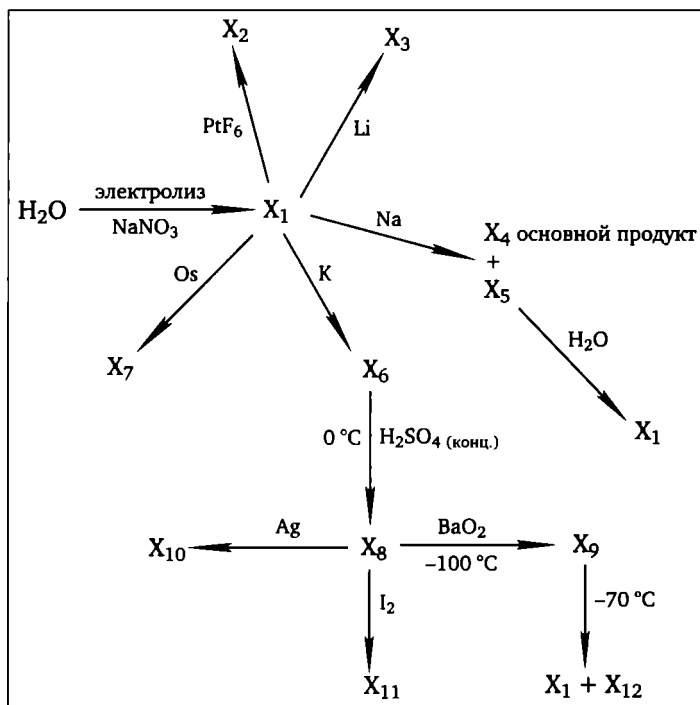
2. Превращение тетрахлорида титана в целевой продукт с помощью соли цикlopentадиена, например NaC_5H_5 :



14.8. Олимпиадный вызов:

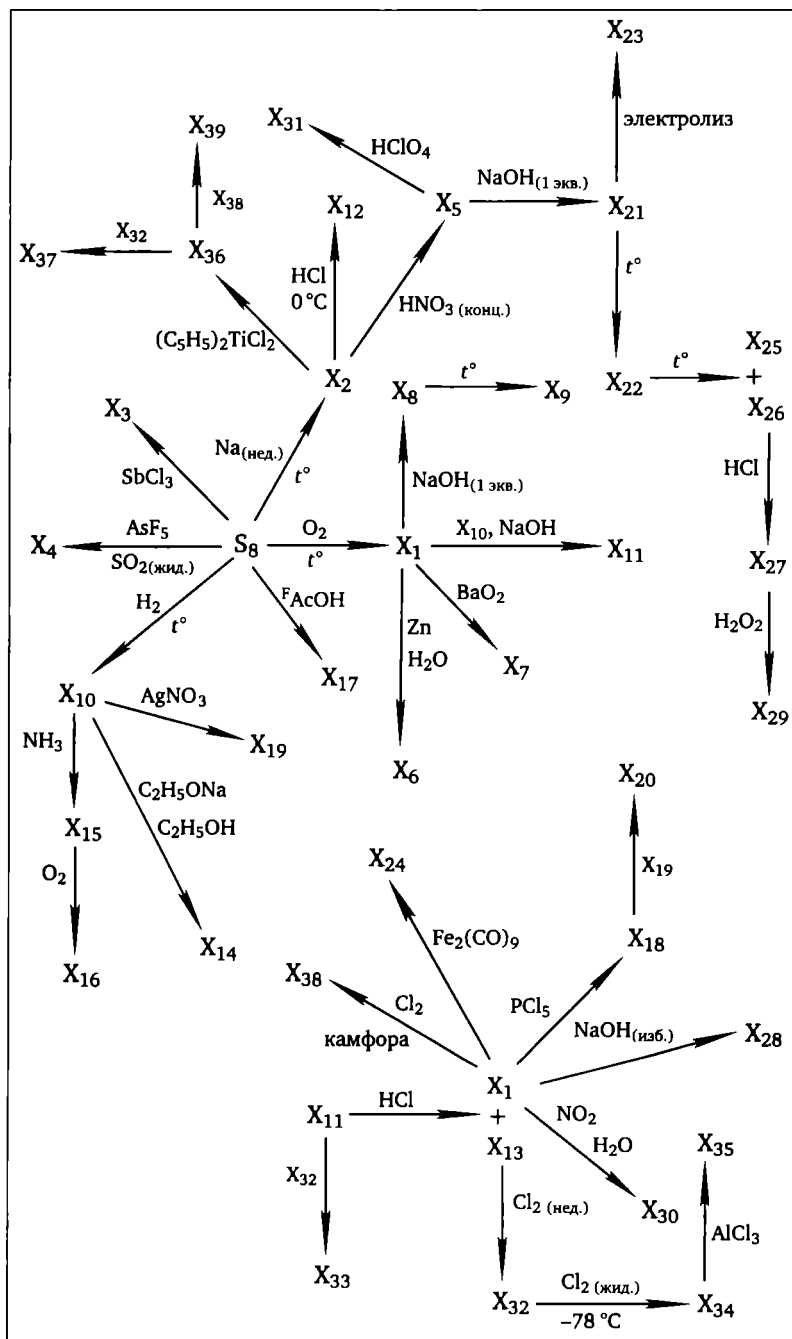
проверь себя — реши цепочки!

Цепочка 1. Кислород



Вещество	Дополнительные данные
X_2	Вещество является продуктом соединения реагентов в соотношении 1 к 1
X_5, X_6	Изоструктурные вещества
X_7	Применяется в органическом синтезе в качестве окислителя
X_8	Простое вещество
X_9	$\omega(\text{O}) = 41,14 \%$, разлагается с образованием эквимольной смеси веществ
X_{10}	$\omega(\text{O}) = 6,90 \%$
X_{11}	$\omega(\text{O}) = 22,10 \%$

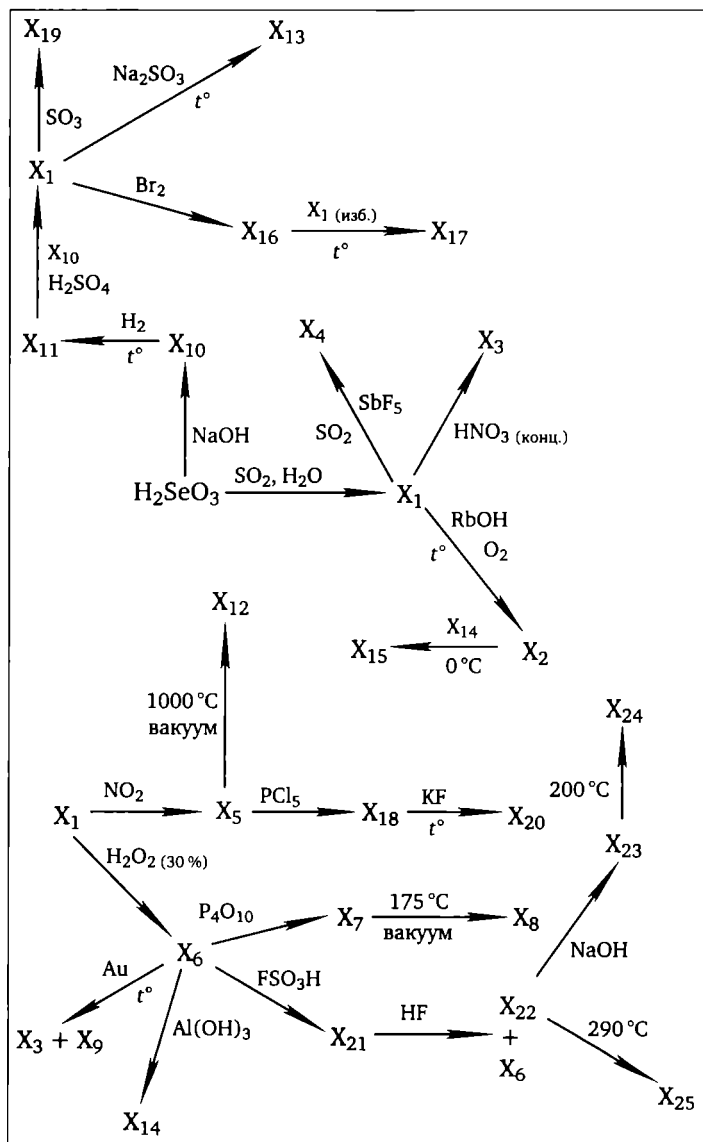
Цепочка 2. Сера



Сокращение: ${}^F\text{AcOH} \equiv \text{CF}_3\text{COOH}$.

Вещество	Дополнительные данные
$X_1, X_{17}, X_{20}, X_{26}$	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
$X_2-X_4, X_6, X_7, X_9, X_{11}, X_{12}, X_{13}, X_{16}, X_{17}, X_{32}, X_{33}, X_{36}, X_{37}, X_{39}$	В соединениях присутствует связь S—S
X_2	$\chi(S) = 71,43 \%$
X_3	Аддукт, образующийся при взаимодействии реагентов в эквимольных количествах
X_4	$\omega(S) = 40,44 \%$
X_5	Продукт многотоннажного производства
X_{11}	Широко используется в окислительно-восстановительном титровании
X_{12}	$\omega(S) = 98,76 \%$
X_{13}, X_{37}, X_{39}	Различные аллотропные модификации одного простого вещества
$X_{14}, X_{15}, X_{24}, X_{27}$	Реагенты при их образовании взяты в эквимольном количестве
X_{17}	$\omega(S) = 94,13 \%$
X_{20}, X_1	Имеют одинаковую сумму индексов
X_{29}	Сильная кислота-окислитель, в названии содержит фамилию
X_{30}	Кислая соль, $\omega(S) = 25,23 \%$
X_{31}	Соль содержит необычный серосодержащий катион, $\omega(S) = 16,15 \%$
X_{33}	$\chi(S) = 42,86 \%, \omega(S) = 57,54 \%$
X_{35}	Комплексная соль, $\omega(S) = 10,44 \%$

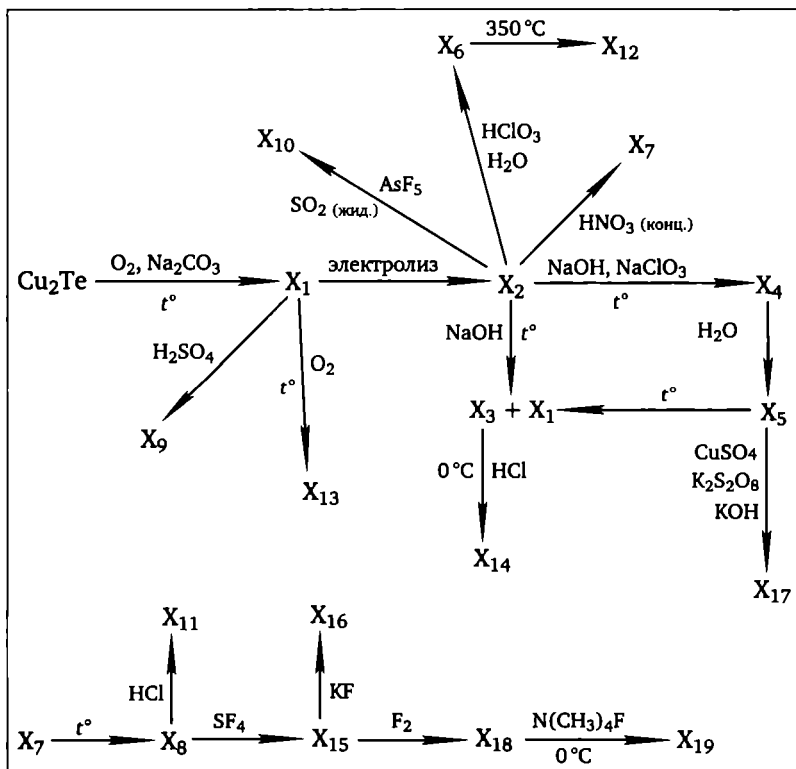
Цепочка 3. Селен



Вещество	Дополнительные данные
X_2	Средняя соль, $\chi(\text{Se}) = 14,29\%$
X_4	$\chi(\text{Se}) = 41,67\%$, $\omega(\text{Se}) = 62,61\%$
X_5, X_7, X_8, X_{12}	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав

Вещество	Дополнительные данные
X_8	$\chi(\text{Se}) = 28,57 \%$
X_9	Селен находится в нескольких степенях окисления, $\omega(\text{Se}) = 29,95 \%$, $\omega(\text{Au}) = 49,81 \%$
X_{12}, X_{17}	Мольные доли всех элементов равны
X_{13}	Изоструктурен тиосульфату натрия
X_{15}	Имеет структуру квасцов
X_{19}	$\omega(\text{Se}) = 49,65 \%$
X_{20}, X_{21}, X_{24}	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав, причём в X_{20} массовая доля селена составляет $\omega(\text{Se}) = 59,39 \%$
X_{23}	Образуется в результате обычной реакции нейтрализации, $\omega(\text{Se}) = 37,08 \%$
X_{25}	Бинарное соединение

Цепочка 4. Теллур



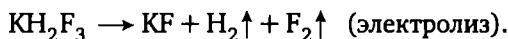
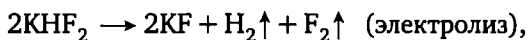
Вещество	Дополнительные данные
X_4	Средняя соль, $\chi(\text{Te}) = 7,69\%$
X_5	Кислая соль, $\omega(\text{Te}) = 46,64\%$
X_6	Кислота, имеющая высокую основность в неводных средах
X_7	Основная соль, $\omega(\text{Te}) = 66,77\%$
X_9	Кристаллогидрат переменного состава
X_{10}	Необычная комплексная соль, относительная молекулярная масса которой немногим превосходит 1500, $\omega(\text{Te}) = 50,33\%$
X_{11}, X_{16}	Комплексные соединения с $\text{KЧ}(\text{Te}) = 6$
X_{15}, X_{18}	Бинарные соединения, имеющие одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_{17}	Необычная комплексная соль, в качестве лигандов выступают кислые кислотные остатки, $\omega(\text{Te}) = 35,93\%$, $\omega(\text{K}) = 27,52\%$
X_{19}	Комплексное соединение с $\text{KЧ}(\text{Te}) = 8$

Элементы 17-й группы

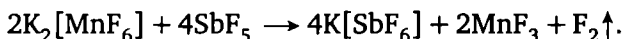
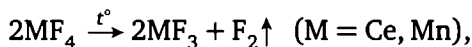
15.1. Получение галогенов

1. Фтор.

- (а) Основные источники — фторидные минералы флюорит CaF_2 , фтор-апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.
- (б) В промышленности используются в основном электролитические методы, заключающиеся в электролизе расплавов гидрофторидов щелочных металлов:

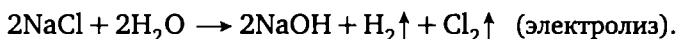


- (с) В лаборатории используются в основном химические методы, основанные на термическом разложении высших фторидов переходных металлов:

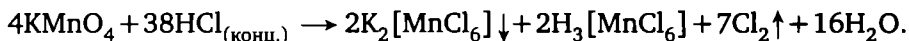
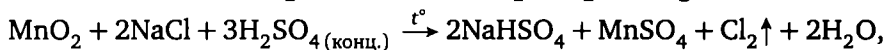


2. Хлор.

- (а) Основные источники — хлоридные минералы галит NaCl , сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$.
- (б) В промышленности используется в основном электролитический метод, основанный на электролизе раствора хлорида натрия с разделённым катодным и анодным пространством:

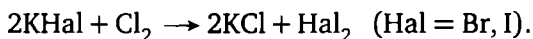


- (с) В лаборатории используются в основном химические методы, основанные на взаимодействии хлоридов с сильными окислителями в кислой среде:

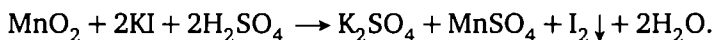
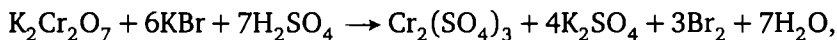


3. Бром и иод.

- (а) Бромиды и иодиды щелочных металлов растворены в морской воде, откуда их и добывают.
- (б) В промышленности используется в основном химический метод, основанный на вытеснении простых веществ из галогенидов с помощью молекулярного хлора:



- (с) В лаборатории используются в основном химические методы, основанные на взаимодействии галогенидов с сильными окислителями в кислой среде:

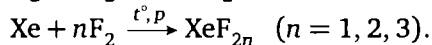
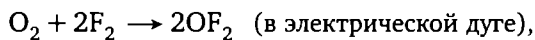
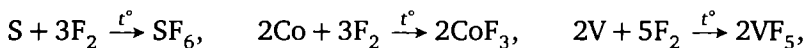


15.2. Свойства простых веществ

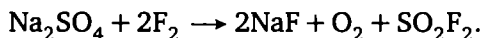
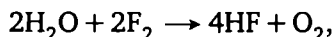
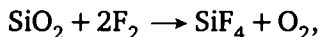
1. Агрегатные свойства и внешний вид простых веществ.

Простое вещество	Внешний вид
Фтор F_2	Газ бледно-жёлтого цвета с резким неприятным запахом
Хлор Cl_2	Тяжёлый газ жёлто-зелёного цвета с резким неприятным запахом
Бром Br_2	Тяжёлая красно-бурная жидкость с сильным неприятным запахом
Иод I_2	Твёрдое вещество чёрно-серого цвета с фиолетовым металлическим блеском и характерным запахом
Астат At_2	Твёрдое вещество сине-чёрного цвета, по внешнему виду напоминающее иод

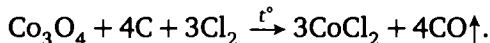
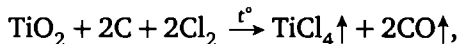
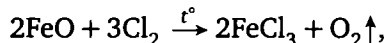
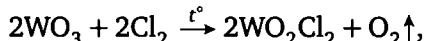
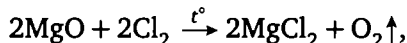
2. Галогены являются наиболее активными неметаллами, реагируют даже с золотом Au и серебром Ag .
3. Сочетание непрочной связи $F-F$ с высокой элеткроотрицательностью атома приводит к высочайшей активности простого вещества F_2 . Фтор реагирует со всеми простыми веществами, за исключением лёгких благородных газов — He , Ne , Ar .
4. Фтор легко окисляет простые вещества до высших фторидов:



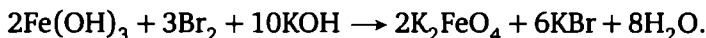
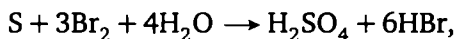
5. В атмосфере фтора неустойчивы многие сложные вещества:



6. Хлор является сильным окислителем, обратимо взаимодействует со многими оксидами¹:



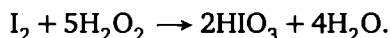
7. Бром является достаточно сильным окислителем:



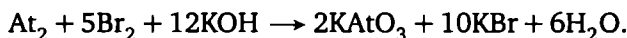
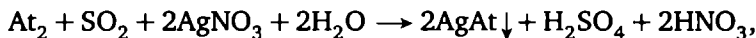
8. В случае иода окислительные свойства выражены не очень сильно; простые вещества окисляются, как правило, до низших иодидов:



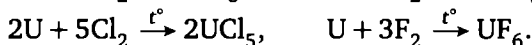
9. Под действием сильных окислителей иод способен проявлять восстановительные свойства, превращаясь в иодноватую кислоту HIO_3 :



10. Астат по свойствам в целом является аналогом иода, однако проявляет ещё более сильные восстановительные и менее ярко выраженные окислительные свойства:



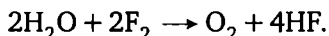
11. Окислительная активность снижается в ряду от фтора к иоду, что наглядно видно при анализе продуктов окисления металлических ванадия (степени окисления от +2 до +5) и урана (от +3 до +6):



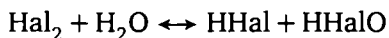
¹ Введение в сферу реакции углерода в качестве восстановителя позволяет сместить химическое равновесие в сторону продуктов за счёт связывания кислорода.

15.3. Взаимодействие галогенов с водой

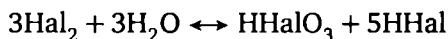
1. Будучи очень сильным окислителем, фтор легко окисляет воду:



2. Остальные галогены обратимо взаимодействуют с водой:

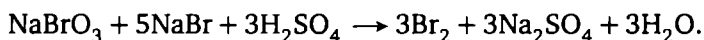


(Cl_2 при комнатной температуре, Br_2 ниже 0°C),

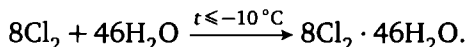


(Cl_2 при 60°C , Br_2 и I_2 — при комнатной температуре).

3. В кислой среде равновесие смещается в сторону исходных веществ, в щелочной — в сторону продуктов:



4. При охлаждении хлорной воды ниже -10°C образуется осадок жёлто-зелёного клатратного гидрата:



15.4. Бинарные соединения галогенов и водорода

1. Галогеноводороды HHal образуются в результате прямого взаимодействия $\text{H}_2 + \text{Hal}_2 \rightarrow 2\text{HHal}$, однако:

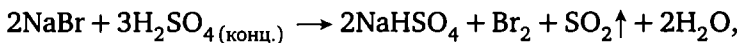
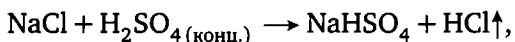
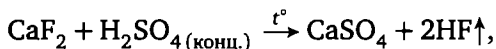
- (а) С фтором очень бурная реакция в темноте без нагревания со взрывом.
- (б) С хлором очень бурная реакция при нагревании или облучении.
- (в) С бромом спокойная реакция при нагревании или облучении.
- (г) С иодом обратимая реакция при нагревании или облучении.

2. Фтороводород представляет собой бесцветную легколетучую жидкость, смешивающуюся с водой в любых соотношениях, другие галогеноводороды — бесцветные газы, легко растворимые в воде.

3. Из-за увеличения длины ковалентной связи и снижения её энергии уменьшается и стабильность галогеноводородов: HF устойчив при нагревании, в то время как HI разлагается при нагревании до 250°C .

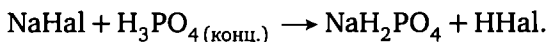
4. Водные растворы галогеноводородов проявляют кислотные свойства, причём их сила растёт в ряду от HF к HI : HF является слабой кислотой с $pK_a = 3,17$ при 25°C , в то время как остальные представляют собой сильные кислоты.

5. Восстановительные свойства галогеноводородов также возрастают при движении вниз по группе: HF вообще не является восстановителем, HCl проявляет очень слабые восстановительные свойства, в то время как остальные галогеноводороды выступают в роли сильных восстановителей:

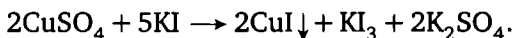
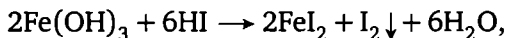


Основным продуктом восстановления серной кислоты является диоксид серы SO_2 , но реакцию записывают в формате восстановления до H_2S , чтобы подчеркнуть, что он в ней образуется, в отличие от реакции с бромидом.

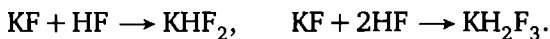
6. Для получения тяжёлых галогеноводородов можно использовать реакцию галогенидов щелочных металлов с концентрированной фосфорной кислотой, практически не проявляющей окислительных свойств:



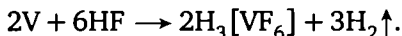
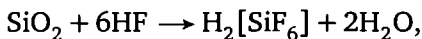
7. Иодоводородная кислота HI проявляет очень сильные восстановительные свойства, легко окисляется катионами некоторых переходных металлов:



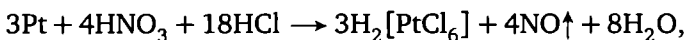
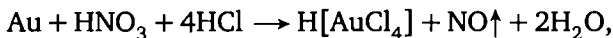
8. Благодаря наличию прочных водородных связей плавиковая кислота HF способна образовывать кислые соли:



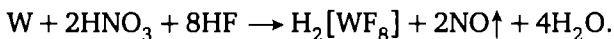
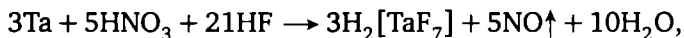
9. Плавиковая кислота способна образовывать устойчивые фторидные комплексы, благодаря чему растворяет диоксид кремния и ванадий:



10. Смесь концентрированных азотной кислоты HNO_3 и соляной кислоты HCl (царская водка) способна растворять малоактивные металлы конца переходного ряда и сульфид ртути. При этом основным продуктом восстановления является монооксид азота NO:



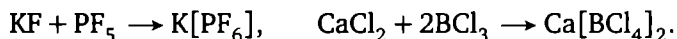
11. Смесь концентрированных азотной кислоты HNO_3 и плавиковой кислоты HF способна растворять кремний и многие тяжёлые переходные металлы начала ряда, образующие прочные фторидные комплексы:



15.5. Бинарные соединения галогенов с другими элементами

1. Основные типы галогенидов различных элементов.

- (а) Галогениды активных металлов представляют собой тугоплавкие вещества ионного строения. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде, за исключением фторидов лития и элементов 2-й группы, кроме бериллия.
- (б) Галогениды неметаллов представляют собой ковалентные вещества молекулярного строения, большинство из которых необратимо разлагаются водой. Они взаимодействуют с галогенидами активных металлов с образованием солей:

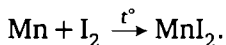


- (с) Галогениды *p*- и *d*-металлов представляют собой преимущественно ковалентные вещества полимерного строения, а некоторые высшие — SnI_4 или WCl_6 — построены из молекул.
- (д) Интересно, что многие тетрахлориды при н. у. представляют собой жидкости: TiCl_4 , VCl_4 , CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 .
2. Если катион в составе галогенида сильно гидролизован, то безводный галогенид нельзя получить термическим разложением кристаллогидрата:

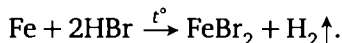


3. Для получения безводных галогенидов используются следующие основные подходы.

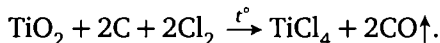
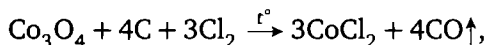
- (а) Прямое взаимодействие при повышенной температуре:



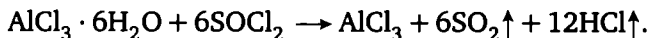
- (б) Взаимодействие металла с газообразным галогеноводородом:



- (с) Восстановительное хлорирование оксидов:

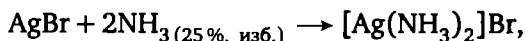
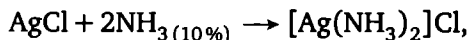


- (d) Обезвоживание кристаллогидратов с помощью хлористого тионила SOCl_2 :

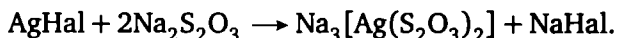


4. Особенности галогенидов серебра.

- (a) Фторид серебра хорошо растворяется в воде, в то время как другие галогениды представляют собой малорастворимые соли белого (AgCl), бледно-жёлтого (AgBr) и жёлтого (AgI) цветов.
- (b) Галогениды серебра по-разному ведут себя в водном растворе аммиака:



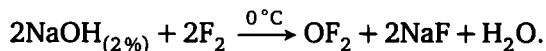
- (c) Растворяются в присутствии сильных комплексообразователей:



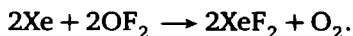
15.6. Бинарные соединения галогенов и кислорода

1. Бинарные соединения кислорода и фтора представляют собой фториды кислорода.

- (a) Из-за наличия непрочной связи $\text{O}-\text{F}$ фториды кислорода неустойчивы.
- (b) Наиболее хорошо изучены свойства дифторида кислорода, образующегося при взаимодействии фтора с разбавленным раствором щёлочи на холоде:



- (c) Дифторид кислорода является мощным окислителем:

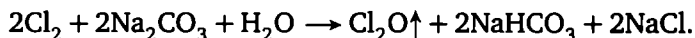
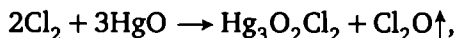


- (d) Известны и другие фториды кислорода — O_2F_2 , O_3F_2 , O_4F_2 , но они очень неустойчивы и разлагаются уже при температурах ниже 0°C .

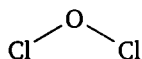
2. Среди всех оксидов галогенов наиболее подробно изучены оксиды хлора — Cl_2O , Cl_2O_3 , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 .

- (a) Оксид хлора (I) Cl_2O представляет собой жёлто-коричневый газ.

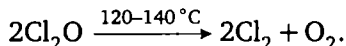
- i. Основным способом получения оксида хлора (I) является взаимодействие простого вещества с оксидом ртути или влажным карбонатом натрия:



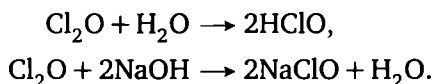
ii. Представляет собой вещество молекулярного строения:



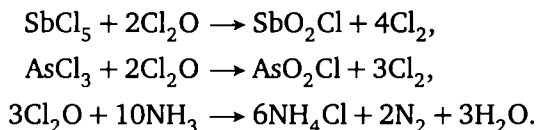
iii. При незначительном нагревании вещество легко разлагается со взрывом:



iv. Оксид хлора (I) проявляет кислотные свойства, взаимодействуя с водой с образованием хлорноватистой кислоты, а с щелочами даёт её соли — гипохлориты:

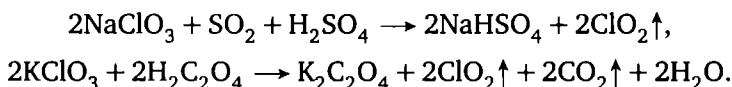


v. Cl_2O является мощным окислителем и хлорирующим агентом:

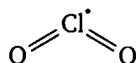


(b) Оксид хлора (IV) ClO_2 представляет собой жёлтый газ.

i. Диоксид хлора образуется при восстановлении хлоратов с помощью оксида серы или щавелевой кислоты:



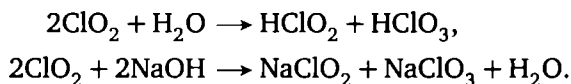
ii. Представляет собой вещество молекулярного строения, является радикалом:



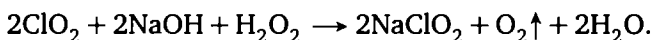
iii. Не димеризуется, в отличие от NO_2 .

iv. Является сильным окислителем и отбеливающим агентом.

v. Проявляет типичные кислотные свойства; взаимодействует с водой с образованием смеси хлористой и хлорноватой кислот, а в щелочах даёт их соли — хлориты и хлораты — по аналогии с NO_2 :

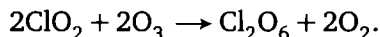


vi. В присутствии восстановителей в щелочной среде диоксид хлора восстанавливается до хлорита:

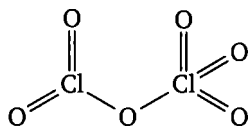


(c) Оксид хлора (VI) Cl_2O_6 представляет собой ярко-красную жидкость.

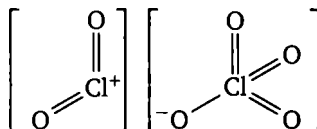
i. Триоксид хлора образуется при обработке озоном диоксида хлора:



ii. В газовой фазе существует в виде молекул, а в твёрдом состоянии представляет собой вещество ионного строения.

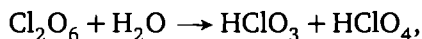


Молекулярное строение
оксида хлора (VI)

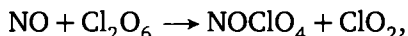


Ионное строение
оксида хлора (VI)

iii. Проявляет типичные кислотные свойства: взаимодействует с водой с образованием смеси хлорноватой и хлорной кислот, а в щелочах даёт их соли — хлораты и перхлораты:

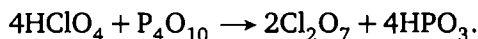


iv. Используется для получения безводных перхлоратов и перхлоратных комплексов:

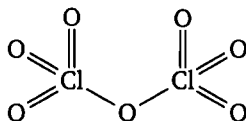


(d) Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 представляет собой бесцветную жидкость.

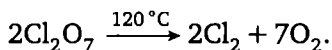
i. Основным способом получения оксида хлора (VII) является обезвоживание хлорной кислоты:



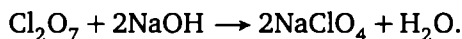
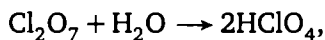
ii. Представляет собой вещество молекулярного строения:



iii. При повышенной температуре диоксид хлора легко разлагается:



iv. Проявляет кислотные свойства, с водой образует хлорную кислоту, а с щелочами — её соли перхлораты:



3. Оксиды брома Br_2O , Br_2O_3 , Br_2O_4 , BrO_3 образуются в виде смеси при окислении брома озоном при низких температурах, разлагаются выше комнатной температуры, практического применения не имеют.

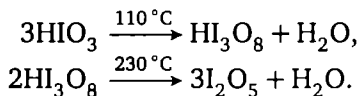
4. Оксиды иода.

(а) Наиболее известным и устойчивым оксидом иода является I_2O_5 , представляющий собой твёрдое вещество белого цвета.

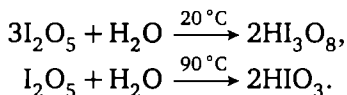
i. Единственный термодинамически стабильный оксид галогенов:

$$\Delta_f G_{298}^\circ (\text{I}_2\text{O}_5) < 0.$$

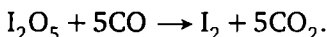
ii. Основным методом получения пентаоксида иода является температурное разложение иодноватой кислоты:



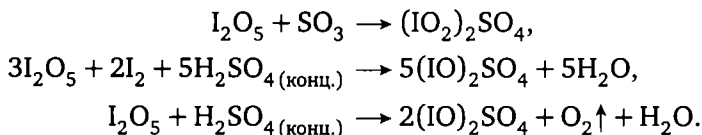
iii. Постепенно гидролизуется водой с образованием различных кислот пентавалентного иода:



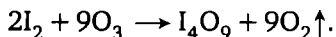
iv. Проявляет окислительные свойства, раньше использовался для обнаружения монооксида углерода:



v. С триоксидом серы и концентрированной серной кислотой образует ковалентные производные IO^+ и IO_2^+ :



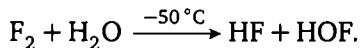
(б) Известен и смешанный оксид иода (III, V) I_4O_9 или $\text{I}(\text{IO}_3)_3$, образующийся при окислении иода озоном:



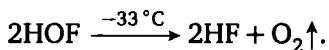
15.7. Оксокислоты галогенов и их соли

1. Формально к оксокислотам относится фтороксигенат (0) водорода HOF , однако он не проявляет кислотных свойств.

(а) Фтороксигенат(0) водорода образуется при пропускании газообразного фтора над льдом при -50°C :

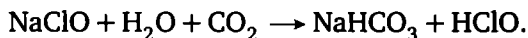
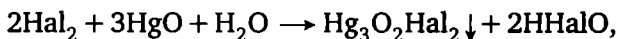


- (b) Очень легко разлагается с отщеплением кислорода при -33°C :

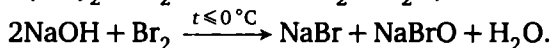
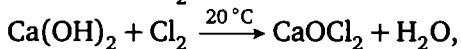
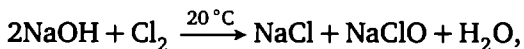


2. Слабые галогеноватистые кислоты $\text{H}\text{Hal}\text{O}$ известны лишь в разбавленных растворах, максимальная концентрация HClO не более 20 %, HBrO — не более 30 %, HIO — пренебрежимо малая.

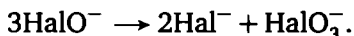
- (a) Галогеноватистые кислоты образуются при реакции галогенов с водной суспензией оксида ртути или при подкислении растворов гипохлоритов:



- (b) Соли кислот получают из водных растворов, однако гипобромиты устойчивы лишь ниже 0°C :



- (c) Гипогалогенит-ионы легко диспропорционируют в водных растворах:

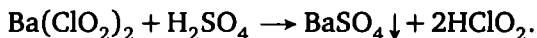
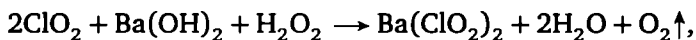


- (d) Гипогалогениты проявляют сильные окислительные свойства:

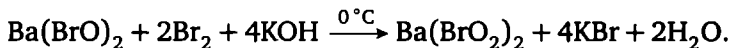


3. Среди галогенистых кислот известна хлористая кислота HClO_2 средней силы, существующая в разбавленных водных растворах.

- (a) Хлористая кислота получается в ходе обменной реакции из хлорита, образующегося при восстановлении диоксида хлора:



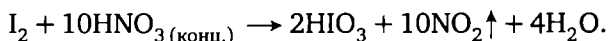
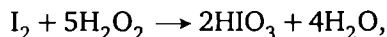
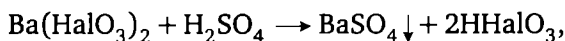
- (b) Среди солей других галогенистых кислот известны бромиты:



4. Среди сильных галогеноватистых кислот $\text{H}\text{Hal}\text{O}_3$ хлорноватая и бромноватая известны в водных растворах с массовой долей не более 30 %, а иодноватая, представляющая собой твёрдое бесцветное вещество, выделена в чистом виде.

- (a) Классическим методом получения галогеноватых кислот являются обменные реакции, однако иодноватая кислота также образуется

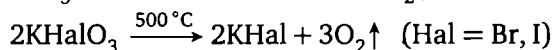
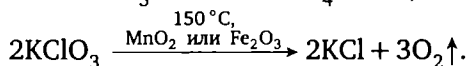
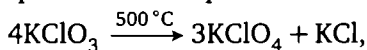
при окислении простого вещества азотной кислотой или пероксидом водорода:



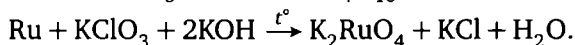
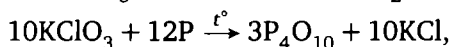
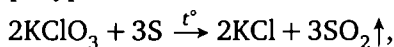
(b) Хлорноватая кислота проявляет окислительные свойства:



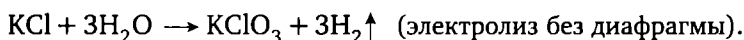
(c) Твёрдые галогенаты разлагаются при повышенной температуре:



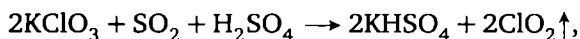
(d) Твёрдые галогенаты представляют собой мощные окислители при повышенной температуре:



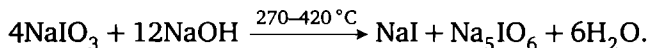
(e) Одним из наиболее известных галогенатов является бертолетова соль KClO_3 , образующаяся при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия или при электролизе водного раствора хлорида калия без диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространство:



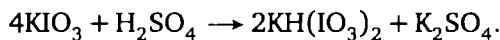
(f) Хлорат калия проявляет окислительные свойства, а в концентрированной серной кислоте диспропорционирует на хлорную кислоту и диоксид хлора:



(g) При повышенной температуре иодаты диспропорционируют в щелочах:



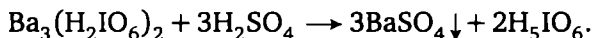
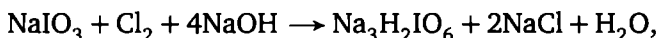
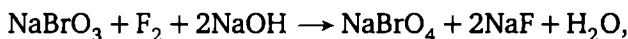
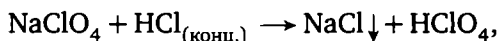
(h) Иодная кислота является второй одноосновной кислотой, способной образовывать кислые соли:



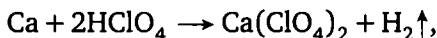
5. Среди галогенных кислот в индивидуальном виде известны хлорная HClO_4 и иодная H_5IO_6 , бромная HBrO_4 получена только в растворах.

(а) Хлорная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, а иодная — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

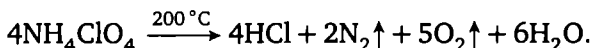
(б) Галогенные кислоты получают в ходе обменных реакций из пергалогенатов, соли зачастую получают окислением галогенатов:



(с) С точки зрения термодинамики наиболее сильным окислителем является бромная кислота, а самым слабым — иодная, однако в силу кинетических причин HClO_4 и HBrO_4 практически не проявляют окислительных свойств, в то время как H_5IO_6 — хороший окислитель:



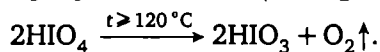
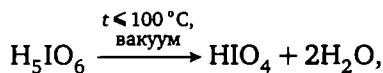
(d) Безводный перхлорат магния, также известный как «ангидрон», используется как водоотнимающий агент, а перхлорат аммония — в качестве ракетного топлива:



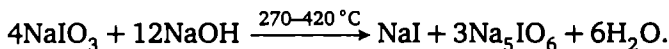
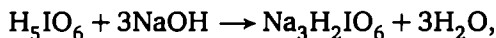
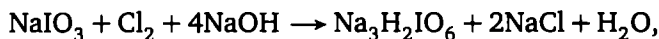
6. Отличительные свойства иодной кислоты H_5IO_6 .

(а) Иодная кислота H_5IO_6 является слабой трёхосновной кислотой, диссоциация оставшихся протонов возможна лишь в неводных средах, поскольку pK_{a_4} и $pK_{a_5} > pK_a(\text{H}_2\text{O})$.

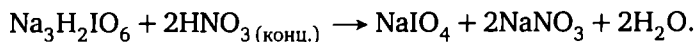
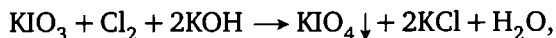
(б) При повышенной температуре легко разлагается:



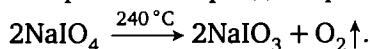
(с) Периодаты образуются при окислении и диспропорционировании иодатов или в ходе обменных реакций:



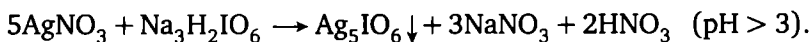
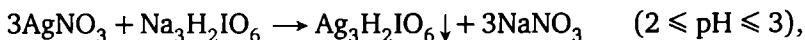
- (d) При окислении иодата калия в щёлочи образуется малорастворимый метапериодат, в то время как метапериодат натрия синтезируют при действии концентрированной азотной кислоты на орто-форму:



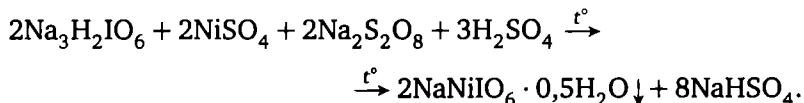
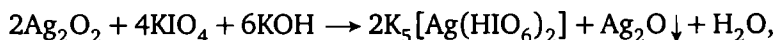
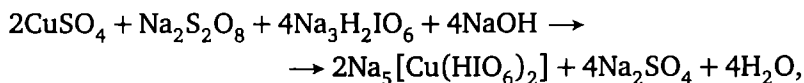
- (e) При незначительном нагревании периодаты разлагаются до иодатов:



- (f) При обменных реакциях с соединениями переходных металлов конца ряда образуются средние периодаты:



- (g) Периодаты стабилизируют некоторые переходные металлы в высоких степенях окисления за счёт образования устойчивых комплексов или смешанных солей:



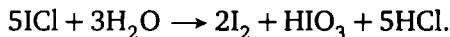
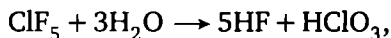
15.8. Межгалогенные соединения

1. Межгалогенными соединениями (интергалогенидами) называются соединения, образованные двумя галогенами: одним — в положительной, а другим — в отрицательной степени окисления.

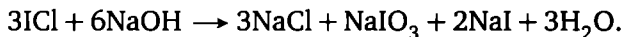
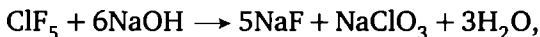
	Cl	Br	I
F	ClF, ClF ₃ , ClF ₅	BrF, BrF ₃ , BrF ₅	IF, IF ₃ , IF ₅ , IF ₇
Cl	—	BrCl	ICl, ICl ₃ (I ₂ Cl ₆)
Br	—	—	IBr

2. Образуются при прямом синтезе из простых веществ. Состав образующегося интергалогенида определяется условиями синтеза — давлением, температурой и соотношением реагентов.
3. Межгалогенные соединения нацело гидролизуются водой. Если галоген находится в неустойчивой положительной степени окисления, то возможно диспропорционирование.

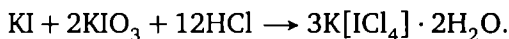
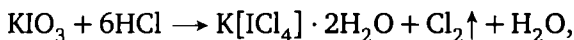
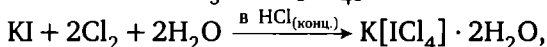
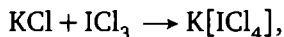
- (а) В кислой среде диспропорционирование протекает до свободного галогена Hal_2 и галогеноватой кислоты HNaIO_3 :



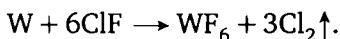
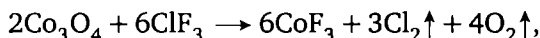
- (б) В щелочной среде диспропорционирование протекает до галогенидов Hal^- и галогенатов HalO_3^- :



4. Межгалогенные соединения проявляют свойства кислот Льюиса, образуя комплексные соли, наиболее изученной из которых является тетрахло-роидат (III) калия:

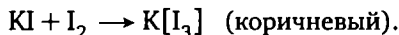
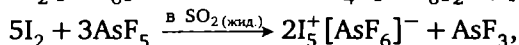
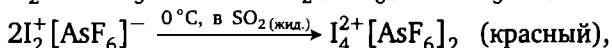


5. Межгалогенные соединения являются сильными окислителями и мощными галогенирующими агентами:



15.9. Поликатионы и полианионы галогенов

1. Образование поликатионов и полианионов характерно в основном для иода:



2. Известны полихлориды и полибромиды, например Br_3^- в составе $\text{PBr}_7 \equiv \text{PBr}_4^+\text{Br}_3^-$.

15.10. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2013–2014, МЭ, 10-5.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, МЭ, 10-6.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, МЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2013–2014, МЭ, 11-6.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, МЭ, 11-7.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 8-6.
- ☐ МОШ, 2009–2010, ЗЭ, 9-2.
- ☐ МОШ, 2014–2015, ЗЭ, 9-4.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 9-6.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 9-4.
- ☐ МОШ, 2022–2023, ЗЭ, 9-5.
- ☐ МОШ, 2014–2015, ЗЭ, 10-3.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 10-6.
- ☐ МОШ, 2021–2022, ЗЭ, 10-6.
- ☐ МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 10-2.
- ☐ МОШ, 2011–2012, ЗЭ, 11-6.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 11-2.

**Региональный и заключительный этапы
Всероссийской олимпиады школьников**

- ☐ ВсОШ, 2010–2011, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, РЭ, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2019–2020, РЭ, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, РЭ, 10-1.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, РЭ, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, РЭ, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2002–2003, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.

- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 1-й тур, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2008–2009, ЗЭ, 1-й тур, 9-4.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, ЗЭ, 1-й тур, 9-1.
- ☐ ВсОШ, 2012–2013, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 1-й тур, 9-3.
- ☐ ВсОШ, 2017–2018, ЗЭ, 1-й тур, 9-2.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 1-й тур, 10-3.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 1-й тур, 10-5.
- ☐ ВсОШ, 2006–2007, ЗЭ, 1-й тур, 11-1.
- ☐ ВсОШ, 2014–2015, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2015–2016, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2018–2019, ЗЭ, 1-й тур, 11-2.
- ☐ ВсОШ, 2004–2005, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2006–2007, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2007–2008, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2007–2008, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ ВсОШ, 2020–2021, ЗЭ, 2-й тур, НХ-6.
- ☐ ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 2-й тур, НХ-1.

Международная Менделеевская олимпиада

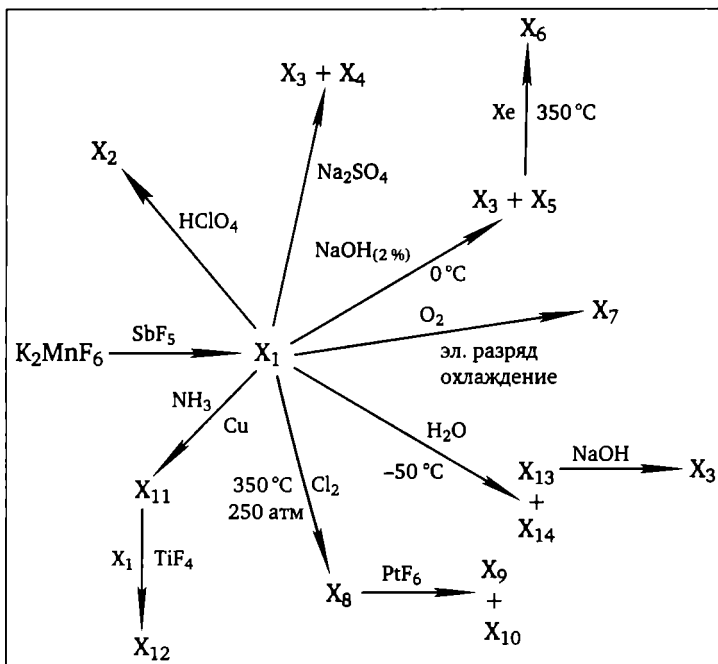
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2012, 1-й тур, задача 2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2018, 1-й тур, задача 2.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2018, 1-й тур, задача 4.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2015, 2-й тур, НХ-3.
- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2016, 2-й тур, НХ-2.

Задачи других олимпиад

- ☐ Олимпиада «Ломоносов», 2017–2018, ЗЭ, 11-8.
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2022–2023, 9-2.
- ☐ Олимпиада школы ЦПМ по химии, 2023–2024, 9-4.
- ☐ Всеукраинская химическая олимпиада, 2019, ЗЭ, 2-й тур, 11-7.

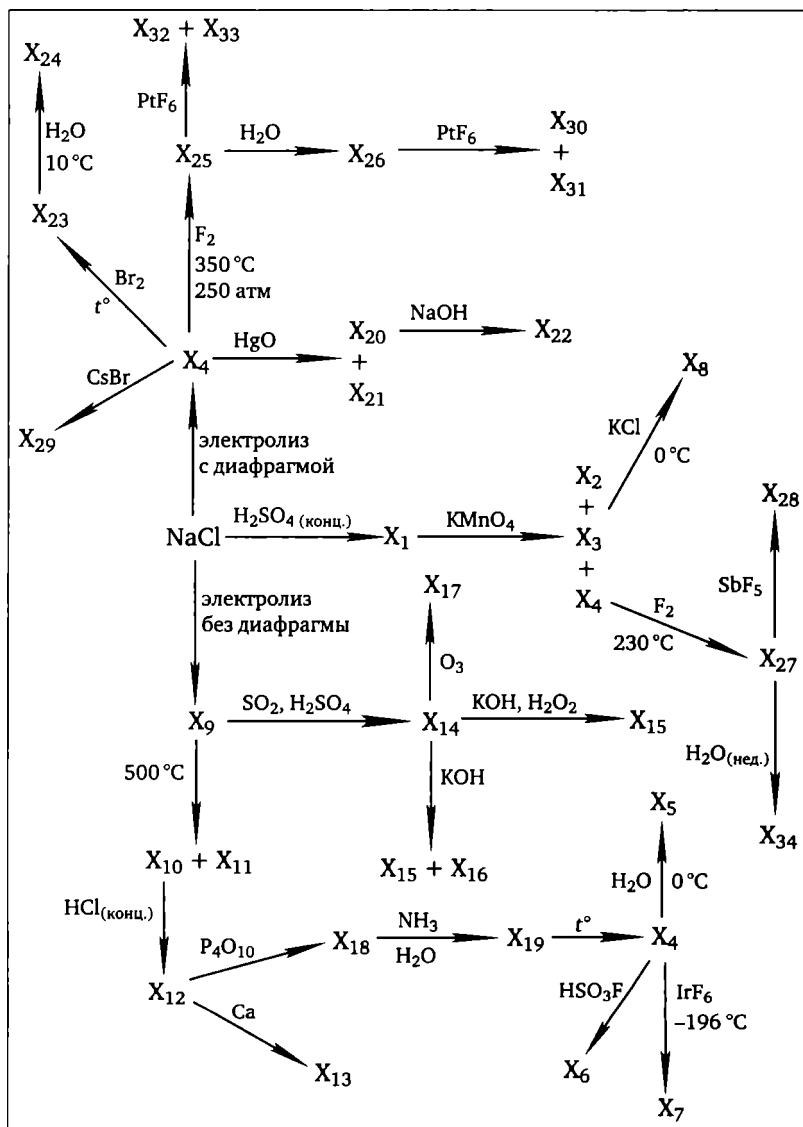
15.11. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!

Цепочка 1. Фтор



Вещество	Дополнительные данные
X_2	$\omega(\text{F}) = 16,04 \%$
X_4	$\omega(\text{F}) = 37,23 \%$
X_5, X_7	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_7	Вещество является продуктом соединения реагентов в соотношении 1 к 1
X_8	$\omega(\text{F}) = 72,82 \%$
X_9, X_{10}	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав, сумма индексов в X_{10} на 2 больше, чем в X_9
X_{11}	Бинарное соединение, бесцветный ядовитый тяжёлый газ
X_{12}	Необычная комплексная соль, $\omega(\text{F}) = 77,80 \%$
X_{14}	Реакция образования X_{13} и X_{14} напоминает реакцию диспропорционирования, причём X_{14} — продукт окисления

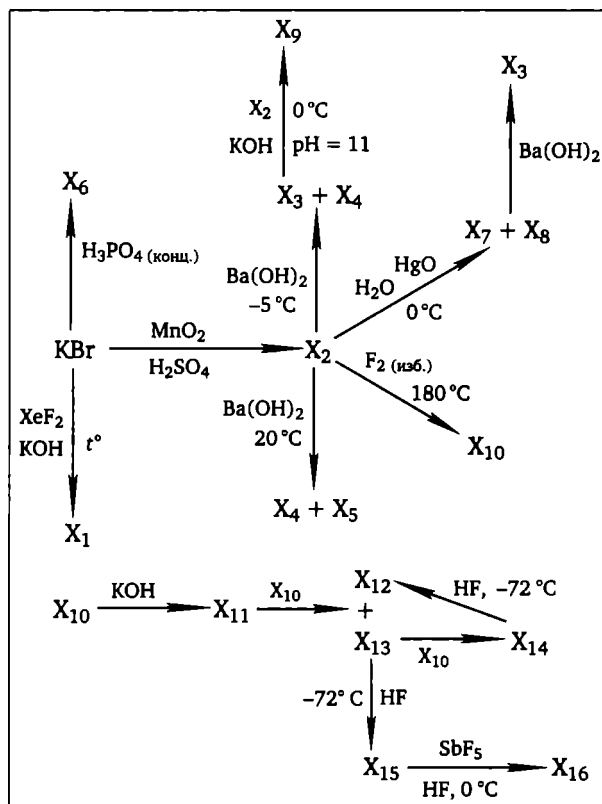
Цепочка 2. Хлор



Вещество	Дополнительные данные
X ₂ , X ₃ , X ₇ , X ₈ , X ₂₈ -X ₃₃	Комплексные соединения, причём в X ₂ , X ₃ , X ₈ , X ₂₉ хлор играет роль лиганда
X ₂ , X ₃ , X ₈	KЧ(Mn) = 6, в X ₂ ω(Cl) = 61,51 %, а в X ₈ , содержащем одну молекулу воды, массовая доля хлора составляет ω(Cl) = 53,98 %

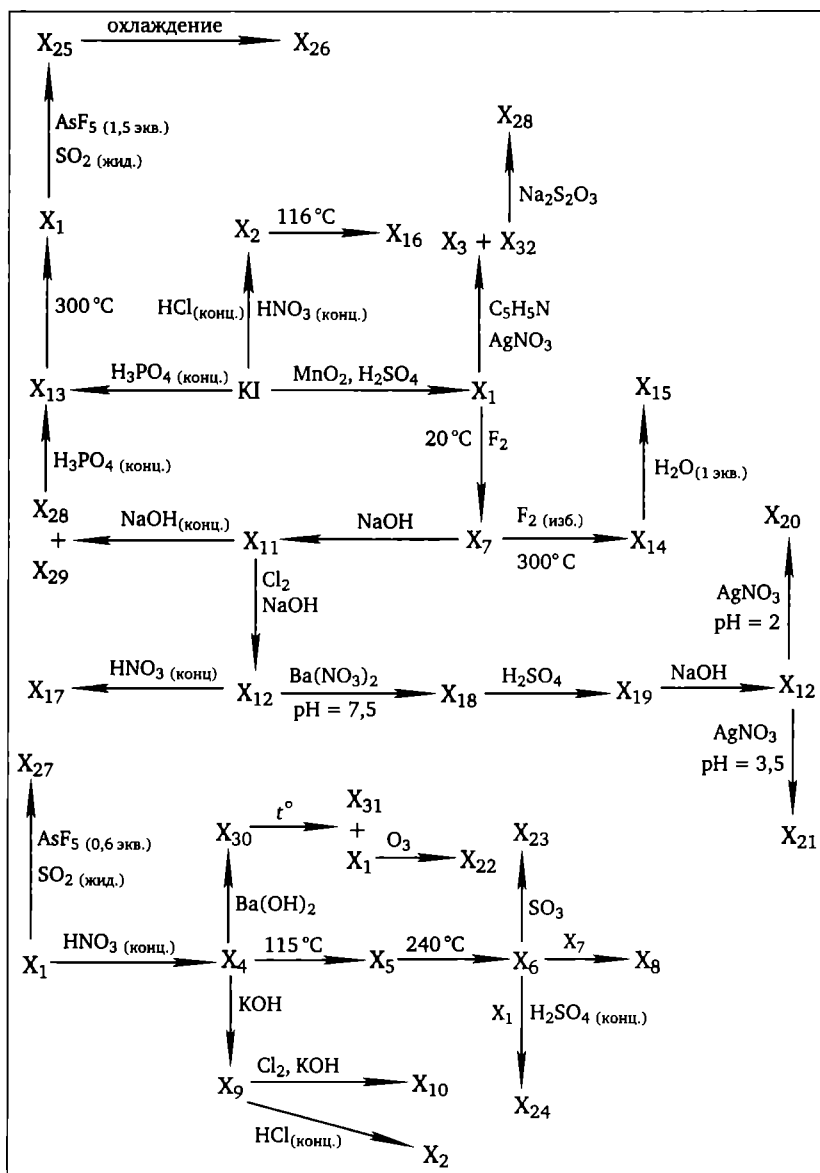
Вещество	Дополнительные данные
X_5	Клатратный гидрат, относительная молекулярная масса превосходит 1000, $\omega(\text{Cl}_2) = 40,64\%$
X_6, X_7	Хлор является катионом, а его массовые доли равны 26,36 % и 31,65 % соответственно
X_9, X_{16}	Изоструктурные соли, сильные окислители, одна из них названа в честь учёного
X_{12}	Очень сильная кислота-неокислитель
X_{13}, X_{19}	Содержат один и тот же анион
$X_{14}, X_{17}, X_{18}, X_{20}$	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав, наименьшая доля хлора в X_{18} , наибольшая в X_{20}
X_{21}	$\omega(\text{Cl}) = 10,06\%$
X_{23}	Мольные доли всех элементов равны
X_{24}	Гидрат, $\omega(X_{23}) = 45,51\%$
X_{25}	$\chi(\text{Cl}) = 16,67\%$
X_{26}	Соотношение воды и X_{25} в реакции образования 2:1
X_{28}, X_{29}, X_{34}	В реакциях образования реагенты взяты в эквимольных количествах
X_{30}	$\omega(\text{Cl}) = 9,416\%$
X_{31}	$\omega(\text{Cl}) = 8,533\%$
X_{32}, X_{33}	Реакция их образования аналогична реакции образования X_{30} и X_{31}

Цепочка 3. Бром



Вещество	Дополнительные данные
X_1	Средняя соль, в которой бром находится в максимальной степени окисления
X_3	Крайне неустойчивая соль, при малейшем нагревании разлагается
X_7	$\omega(\text{Br}) = 20,14 \%$
X_8	Очень неустойчивая кислота, при малейшем нагревании разлагается
X_9	$\omega(\text{Br}) = 44,25 \%$
X_{10}	$\chi(\text{Br}) = 16,67 \%$
X_{12}	$\omega(\text{Br}) = 61,04 \%$
$\text{X}_{13}, \text{X}_{14}, \text{X}_{16}$	Комплексные соли, X_{13} и X_{14} содержат атом брома в анионе, причём массовые доли брома равны 37,87 % и 42,28 % соответственно, а X_{16} — в катионе
X_{15}	$\chi(\text{Br}) = 20,00 \%$
X_{16}	Реагенты в реакции образования взяты в эквимольных количествах

Цепочка 4. Иод



Вещество	Дополнительные данные
X_2	Дигидрат, содержащий $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10,48\%$
X_3	$\omega(\text{I}) = 36,56\%$
X_4	Достаточно сильная одноосновная кислота, обладающая слабыми окислительными свойствами

Вещество	Дополнительные данные
X_5	Потеря массы при образовании из X_4 составляет 3,414 %
X_6, X_{22}	Бинарные вещества, имеющий одинаковый качественный, но разный количественный состав, в X_{22} мольная доля иода составляет $\chi(I) = 30,769 \%$
X_8	В реакции образования X_6 и X_7 взяты в соотношении 1 : 3
X_9, X_{11}, X_{30}	Содержат один и тот же кислотный остаток
X_{10}, X_{17}	Изоструктурны, причём в X_{10} массовая доля иода составляет $\omega(I) = 55,18 \%$
X_{12}, X_{18}, X_{20}	Кислые соли, образованные кислотой X_{19} , с одинаковыми анионами, причём в X_{12} массовая доля иода составляет $\omega(I) = 43,18 \%$
X_{16}	Потеря массы при образовании из X_2 составляет 31,10 %
X_{18}, X_{19}	Реакция образования веществ — классическая реакция ионного обмена
X_{21}, X_{29}, X_{31}	Средние соли, образованные кислотой X_{19}
X_{23}	Для получения X_{23} реагенты взяты в эквимольном соотношении
X_{24}	$\omega(I) = 66,46 \%$
X_{25}	$\omega(I) = 57,33 \%$
X_{26}	Образуется в результате реакции, напоминающей димеризацию
X_{27}	$\omega(I) = 77,06 \%$
X_{28}	При хранении постепенно коричневеет

Элементы 18-й группы

16.1. Основные сведения о химии инертных газов

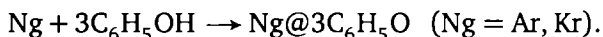
Получение инертных газов

1. Инертные газы получают фракционной перегонкой жидкого воздуха при низких температурах (от -200°C до -150°C). Гелий также выделяют из природного газа.

Основные типы химических соединений инертных газов

Все соединения, образуемые инертными газами, обычно разделяют на три большие группы в зависимости от их особенностей и устойчивости.

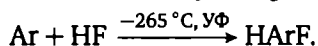
1. Ионы, образованные инертными газами, например HeH^+ или Ng_2^{2+} , получены только в газовой фазе при низком давлении и обладают крайне малым временем жизни.
2. Клатратные соединения представляют собой соединения включения атомов инертных газов в кристаллическую структуру воды, гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и некоторых других.
 - (а) Клатраты инертных образуются исключительно за счёт слабых межмолекулярных взаимодействий — сил Ван-дер-Ваальса.
 - (б) Основным способом получения клатратных соединений служит совместная кристаллизация веществ при высоком давлении¹:



3. При высоком давлении $p \geq 10$ ГПа инертные газы способны образовывать с водородом Ван-дер-Ваальсовы молекулы $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$, $\text{Kr}(\text{H}_2)_4$, $\text{Xe}(\text{H}_2)_8$, что полностью согласуется с тенденцией увеличения радиуса атома.
4. Истинные химические соединения известны лишь для тяжёлых инертных газов — аргона, криптона, ксенона и радона.

¹ Символ @ означает, что молекула инертного газа включена в кристаллическую решётку воды, но не связана с ней ковалентными связями.

- (а) Среди полученных соединений аргона наиболее известным является гидрофторид HArF , разлагающийся уже при температуре -246°C :

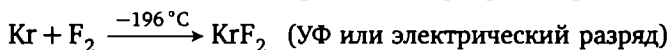


- (б) Химия соединений криптона и радона представлена в основном фторидами.
(с) Для ксенона известен куда более обширный круг соединений.

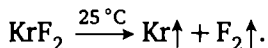
16.2. Химия соединений криптона и радона

Дифторид криптона KrF_2 и его производные

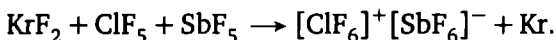
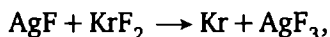
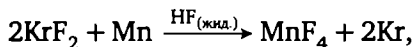
1. Фторид криптона представляет собой малоустойчивые летучие бесцветные кристаллы.
2. Дифторид криптона образуется при облучении смеси простых веществ УФ-излучением или действии электрического разряда при -196°C :



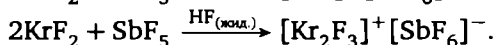
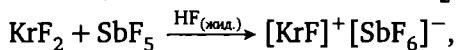
3. Уже при комнатной температуре соединение разлагается на простые вещества:



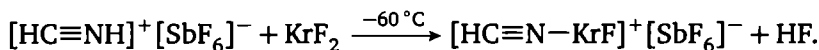
4. Дифторид криптона проявляет крайне сильные окислительные свойства:



5. Фторид криптона проявляет свойства основания Льюиса, при взаимодействии с кислотами образует катионы KrF^+ и Kr_2F_3^+ :

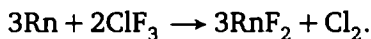


6. При -60°C в жидком фтороводороде получено первое соединение со связью $\text{Kr}-\text{N}$:



Дифторид радона RnF_2

1. Химия радона изучена плохо, поскольку соединения радона являются α -эмиттерами — разрушаются вследствие радиолиза.
2. При окислении радона трифторидом хлора образуется бесцветный дифторид RnF_2 :

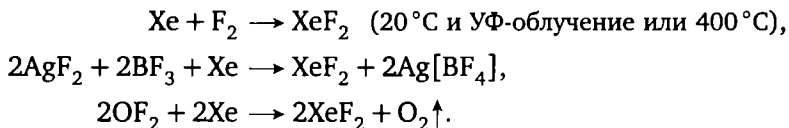


16.3. Химия соединений ксенона

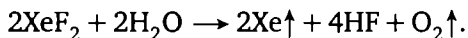
Бинарные соединения ксенона и фтора

1. Дифторид ксенона XeF_2 представляет собой белое кристаллическое вещество, считающееся одним из наиболее стабильных соединений ксенона.

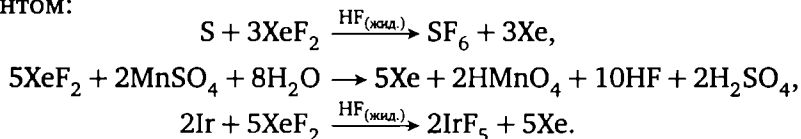
(а) Дифторид ксенона образуется в ходе прямого взаимодействия или при фторировании ксенона с помощью дифторидов серебра и кислорода:



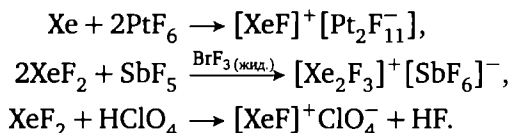
(б) Дифторид ксенона медленно гидролизруется водой:



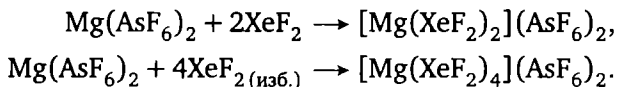
(с) Дифторид ксенона является мощным окислителем и фторирующим агентом:



(д) Фторид криптона проявляет свойства основания Льюиса, при взаимодействии с кислотами образует катионы XeF^+ и Xe_2F_3^+ :

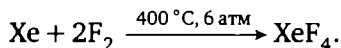


(е) Известны комплексные соединения, содержащие дифторид ксенона в качестве лиганда (рис. 16.1, с. 288):

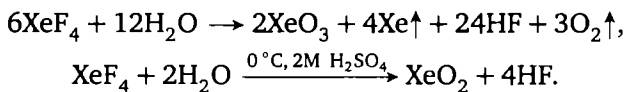


2. Тетрафторид ксенона XeF_4 представляет собой бесцветные кристаллы со слабым желтоватым оттенком.

(а) Образуется при взаимодействии простых веществ при пятикратном избытке фтора:



(б) Мгновенно гидролизруется водой с образованием различных продуктов в зависимости от условий:



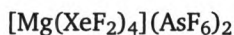
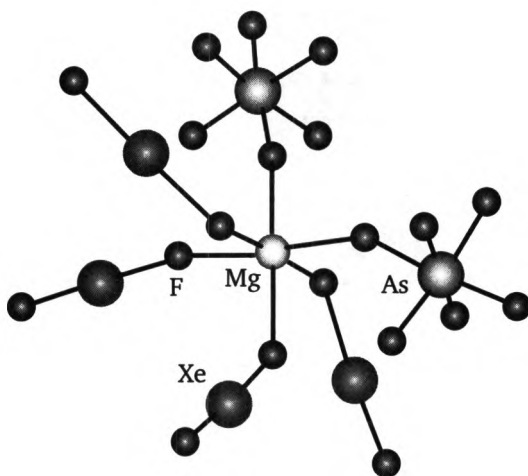
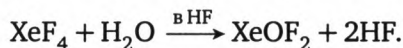
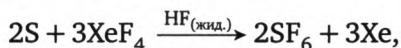


Рис. 16.1

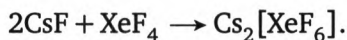
- (с) В присутствии следовых количеств воды образуется оксофторид XeOF_2 :



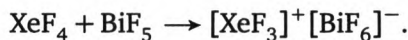
- (d) Тетрафторид ксенона является мощным окислителем и фторирующим агентом:



- (е) Тетрафторид ксенона проявляет свойства кислоты Льюиса, образуя гексафтороксенаты $[\text{XeF}_6]^{2-}$:

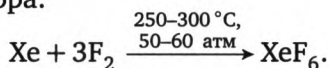


- (f) В присутствии сильных кислот Льюиса может выступать и в роли основания:

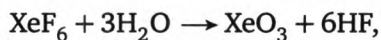


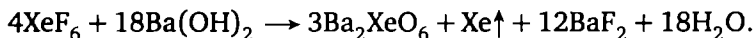
3. Гексафторид ксенона XeF_6 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, которое легко возгоняется в жёлтые пары.

- (a) Образуется при взаимодействии простых веществ при двадцатикратном избытке фтора:

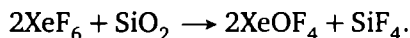
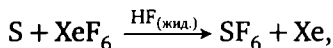


- (b) Гексафторид ксенона мгновенно гидролизуется водой и водными растворами щелочей:

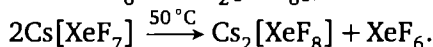
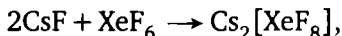
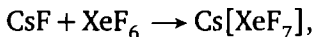




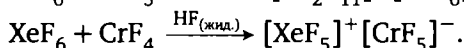
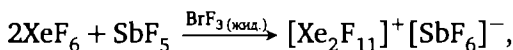
- (с) Гексафторид ксенона является мощным окислителем и фторирующим агентом:



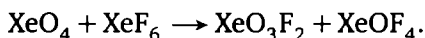
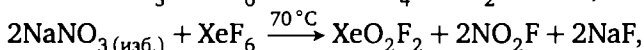
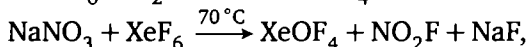
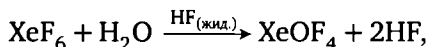
- (d) Проявляет свойства кислоты Льюиса, образуя гепта- и октафтороксенаты:



- (е) В присутствии сильных кислот Льюиса может выступать и в роли основания:

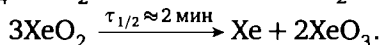
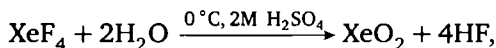


- (f) Также известны оксофториды шестивалентного ксенона, образующиеся при контролируемом гидролизе или иных реакциях:



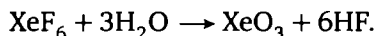
Бинарные соединения ксенона и кислорода

- Известны смешанные оксиды $\text{Xe}_3\text{O}_2 \equiv 2\text{Xe} \cdot \text{XeO}_2$ и $\text{Xe}_2\text{O}_5 \cdot \text{XeO}_2 \cdot \text{XeO}_3$, полученные при высоком давлении $p \sim 100$ ГПа.
- Диоксид ксенона XeO_2 представляет собой крайне малоустойчивое соединение с периодом полураспада 2 минуты, образующееся при гидролизе тетрафторида ксенона:

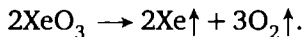


- Триоксид ксенона XeO_3 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество.

- (а) Триоксид ксенона образуется при гидролизе гексафторида XeF_6 :

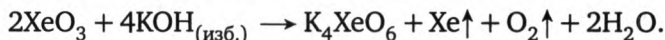
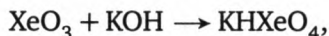


- (б) Является крайне взрывоопасным веществом, легко разлагается при касании:

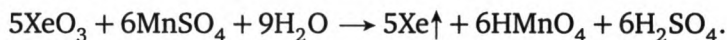


(с) Хорошо растворим в воде, однако не взаимодействует с ней.

(d) Реагирует с водными растворами щелочей, образуя соли:



(е) Проявляет очень сильные окислительные свойства:



(f) Триоксид ксенона способен образовывать фторксенаты и невзрывчатый комплекс с краун-эфиром (рис. 16.2), который является сильным окислителем, но не взрывается:

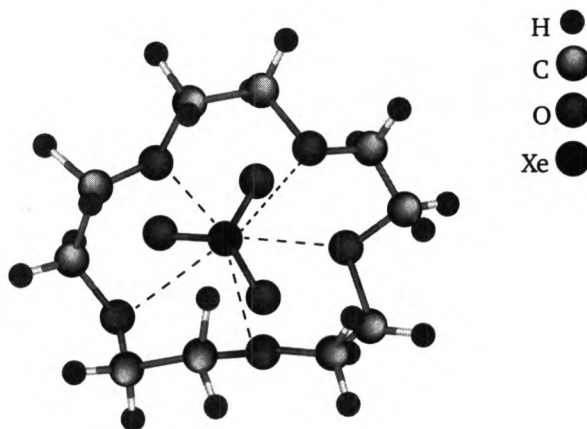
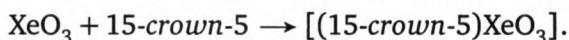
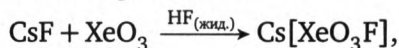
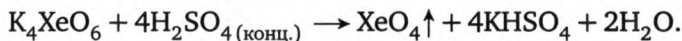


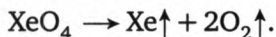
Рис. 16.2

4. Тетраоксид ксенона XeO_4 при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ, который ниже -36°C превращается в жёлтое кристаллическое вещество.

(a) Тетраоксид ксенона образуется при обработке перксенатов концентрированной серной кислотой:



(b) Тетраоксид ксенона самопроизвольно разлагается со взрывом:



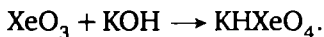
(с) Проявляет очень сильные окислительные свойства:



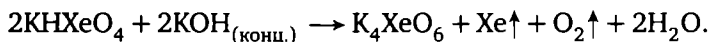
Соли оксокислот ксенона

1. Гидроксенаты — соли ксенонистой кислоты H_2XeO_4 .

(а) Из производных кислоты известны лишь гидроксенаты щелочных металлов, образующиеся при растворении триоксида в разбавленной щелочи:

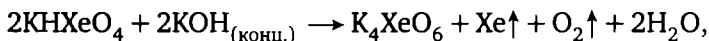


(б) Гидроксенаты щелочных металлов диспропорционируют в сильно-щелочной среде:

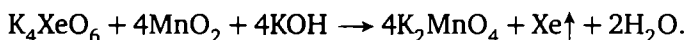


2. Перксенаты — соли ксеноновой кислоты H_4XeO_6 .

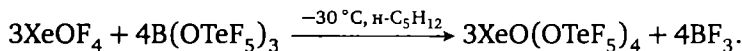
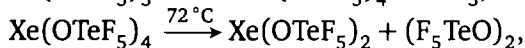
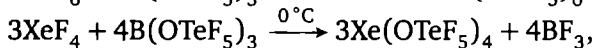
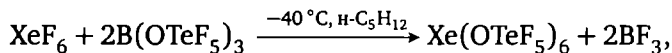
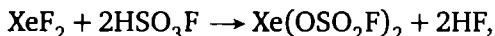
(а) Известны перксенаты щелочных металлов и бария, образующиеся при подщелачивании гидроксенатов или гексафторида ксенона, а также в ходе обменных реакций:



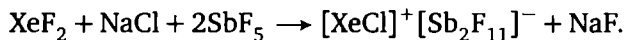
(б) Перксенаты проявляют сильнейшие окислительные свойства:

**Другие соединения ксенона**

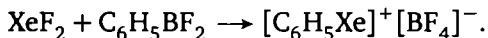
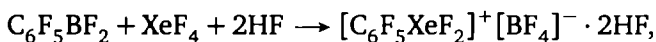
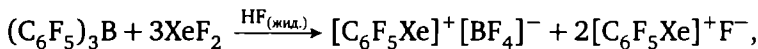
1. Известны соединения, содержащие фрагменты Xe^{n+} :



2. Получены соединения со связью $\text{Xe}-\text{Cl}$:



3. Получены соединения со связью $\text{Xe}-\text{C}$:



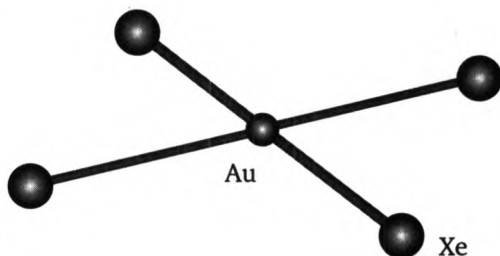
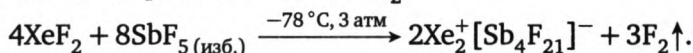


Рис. 16.3

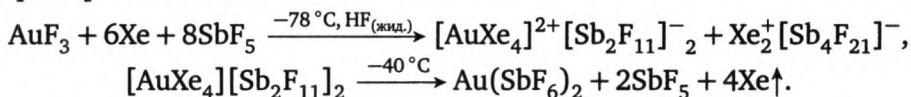
4. Получены соединения со связью Xe—N:



5. Получена соль, содержащая катион Xe_2^+ :



6. Получен комплексный катион $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ (рис. 16.3), в котором ксенон играет роль лиганда:



16.4. Задания для самостоятельного решения

Для закрепления материала параграфа автор рекомендует самостоятельно решить следующие задания химических олимпиад. Для удобного просмотра их условий и решений вы можете воспользоваться QR-кодами, расположенными в последнем разделе книги.

Московская олимпиада школьников

- ☐ МОШ, 2016–2017, ЗЭ, 9-4.
- ☐ МОШ, 2020–2021, ЗЭ, 9-3.
- ☐ МОШ, 2019–2020, ЗЭ, 10-2.
- ☐ МОШ, 2017–2018, ЗЭ, 11-2.

Региональный и заключительный этапы Всероссийской олимпиады школьников

- ☐ ВсОШ, 2003–2004, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.
- ☐ ВсОШ, 2010–2011, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2011–2012, ЗЭ, 2-й тур, НХ-4.
- ☐ ВсОШ, 2016–2017, ЗЭ, 2-й тур, НХ-7.
- ☐ ВсОШ, 2021–2022, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2.

Международная Менделеевская олимпиада

- ☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2011, 2-й тур, НХ-3.
☐ Международная Менделеевская олимпиада, 2021, 2-й тур, НХ-2.

Авторские задачи

☐ Задача 1.

Элемент **X** незаслуженно практически не изучается в рамках школьной программы. Тем не менее он и его соединения используются при изготовлении ламп накаливания, мощных газоразрядных и импульсных источников света, в качестве источников излучения в радиографии и для диагностики в медицине.

В 2016 году при давлении порядка миллионов атмосфер из простых веществ были получены две оксидные фазы — соединения **A** и **B**, содержащие атомы **X** сразу в двух степенях окисления.

Жёлто-оранжевый оксид **C**, образующийся при осторожном гидролизе тетрафторида (реакция 1), представляет собой очень неустойчивое твёрдое соединение, которое легко диспропорционирует при комнатной температуре (реакция 2) на простое вещество **X** и кислотный оксид **D** в соотношении 1 : 2. Его взаимодействие с недостатком водного раствора гидроксида натрия приводит к образованию кислой соли **E** (реакция 3), в то время как в избытке образуются эквимольные количества вещества **X** и высшей кислородсодержащей соли **F** (реакция 4). Соль **F** содержит октаэдрический анион XO_6^{2-} и при взаимодействии с концентрированной серной кислотой образует высший оксид **G** (реакция 5).

Массовое содержание элемента **X** в некоторых соединениях представлено в следующей таблице.

Соединение	Содержание X по массе, %
A	92,49
B	76,65
E	59,87
F	41,13

1. Установите состав соединений **A–G**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Приведите уравнения реакций 1–5.
3. Определите порядок реакции и рассчитайте период полураспада вещества **C**, используя данные о его разложении.

τ , мин	0	1,2	2,7	3,4	4,1	4,9
m , г	4,100	2,705	1,608	1,262	0,990	0,750

16.5. Решение задач

□ Задача 1.

Решение задачи можно начать с установления формулы бинарных соединений **A** и **B**, однако это далеко не самый быстрый путь верного определения элемента **X**. Обратим внимание на реакцию диспропорционирования диоксида **C** на простое вещество **X** и оксид **D** в молярном соотношении 1 : 2. Это возможно, в случае если **D** представляет собой триоксид элемента **X**. Вещество **D** — XO_3 . При его взаимодействии с недостатком гидроксида натрия образуется кислая соль **E** состава NaHXO_4 , массовая доля **X** в которой представлена в условии задачи:

$$\omega(\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{23 \frac{\Gamma}{\text{моль}} + 1 \frac{\Gamma}{\text{моль}} + M(\text{X}) + 4 \cdot 16 \frac{\Gamma}{\text{моль}}} = 0,5987,$$

$$M(\text{X}) = 131,29 \frac{\Gamma}{\text{моль}}.$$

Данная молярная масса соответствует ксенону, тогда **X** — Xe , **C** — XeO_2 , **D** — XeO_3 , **E** — NaHXeO_4 . При диспропорционировании гидроксена натрия возможно образование перксената натрия (соли высшей кислородсодержащей кислоты ксенона) состава **F** — Na_4XeO_6 , массовая доля ксенона в котором соответствует условию задачи. Поскольку в этой реакции ксенон и перксенат образуются в молярном соотношении 1 : 1, продуктом окисления также является молекулярный кислород. При действии на перксенат концентрированной серной кислотой образуется высший тетраоксид ксенона **H** — XeO_4 . Молекулярные формулы оксидов **A** — Xe_3O_2 и **B** — Xe_2O_5 несложно установить исходя из массовой доли ксенона.

При линеаризации зависимости массы вещества **C** от времени в координатах, характерных для реакции первого порядка, получается хорошая линейная зависимость, описываемая уравнением

$$\ln m = 1,411 - 0,347\tau.$$

Исходя из представленной зависимости легко можно определить константу скорости реакции разложения **C** — $k = 0,347 \text{ мин}^{-1}$ и рассчитать период полураспада вещества:

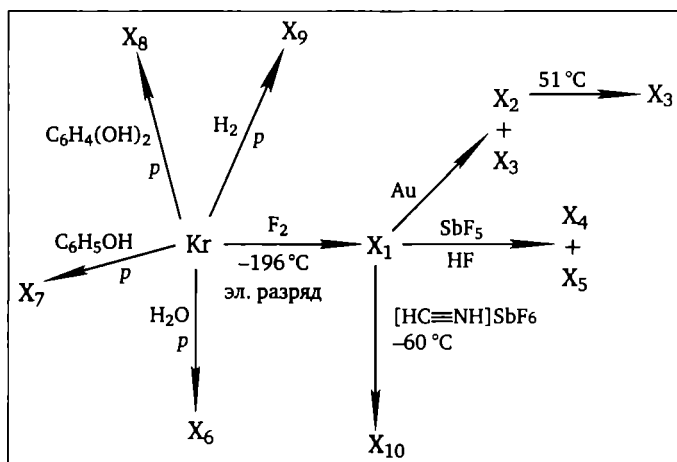
$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,347 \text{ мин}^{-1}} = 2,00 \text{ мин}.$$

Уравнения реакций 1–5:

- 1) $\text{XeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_2 + 4\text{HF}$;
- 2) $3\text{XeO}_2 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{XeO}_3$;
- 3) $\text{XeO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHXeO}_4$;
- 4) $2\text{XeO}_3 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{XeO}_6 + \text{Xe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{XeO}_4 + 4\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

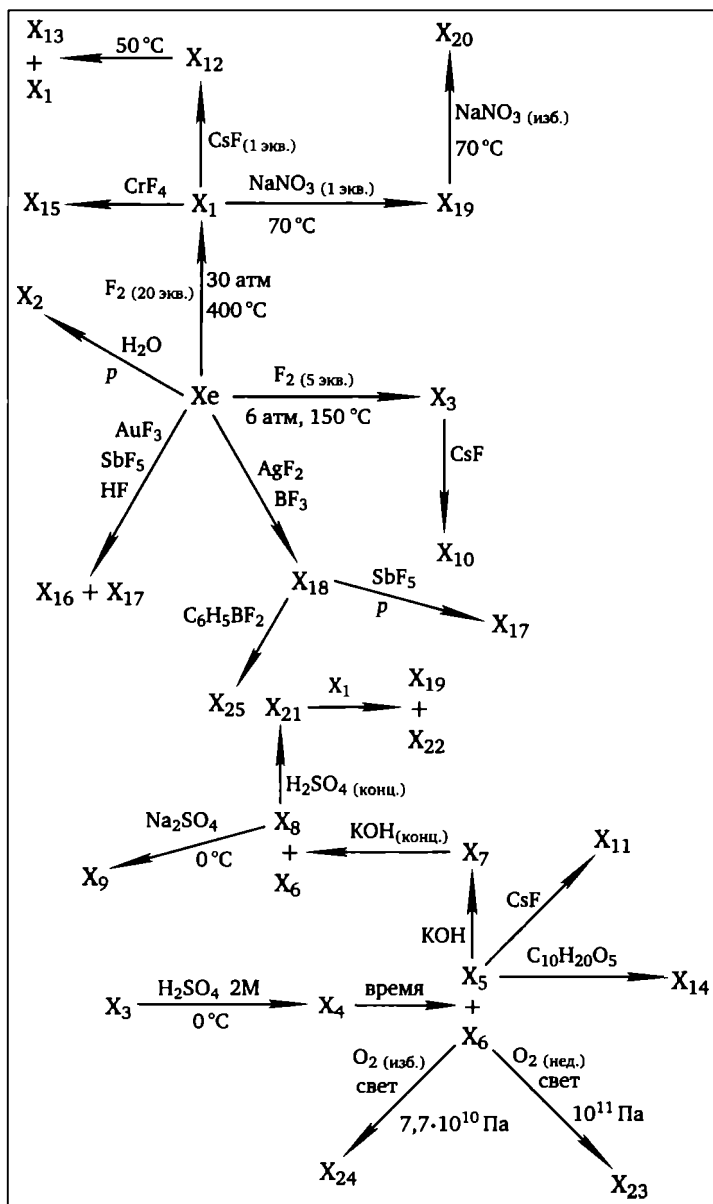
16.6. Олимпиадный вызов: проверь себя — реши цепочки!

Цепочка 1. Криптон



Вещество	Дополнительные данные
$\text{X}_1, \text{X}_{10}$	В реакциях образования этих веществ реагенты взяты в эквимольных количествах
X_2	$\omega(\text{Kr}) = 20,25 \%$
X_3	Малореакционноспособный газ
X_4	$\omega(\text{Kr}) = 24,75 \%$
X_5	Разность молярных масс веществ X_5 и X_4 совпадает с молярной массой вещества X_1
X_6	Клатратный гидрат с относительной молекулярной массой, близкой к 1500, $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 85,185 \%$
X_7, X_8	Содержат атомы криптона и молекулы органического вещества в соотношении 1 : 3
X_9	$\chi(\text{Kr}) = 11,11 \%$
X_{10}	$\omega(\text{Kr}) = 22,92 \%$

Цепочка 2. Ксенон



Вещество	Дополнительные данные
$\text{X}_1, \text{X}_3, \text{X}_{18}$	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав, с увеличением номера увеличивается мольная доля ксенона

Вещество	Дополнительные данные
X_2	Клатратный гидрат, относительная молекулярная масса которого превышает 1500, $\omega(H_2O) = 44,10\%$
$X_4, X_5, X_{21}, X_{23}, X_{24}$	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_7	Кислая соль, $\omega(Xe) = 55,78\%$
X_9	Кристаллогидрат соли, изоструктурной X_8 , $\omega(H_2O) = 31,10\%$
$X_{10}-X_{13}, X_{15}, X_{16}, X_{25}$	Комплексные соли, причём в $X_{10}-X_{13}$ ксенон является центральным атомом аниона
X_{10}	$KЧ(Xe) = 6$
X_{11}, X_{14}, X_{15}	Реагенты для получения этих веществ взяты в эквимольных количествах
X_{13}	$\omega(Xe) = 23,91\%$
X_{16}	$\omega(Xe) = 32,276\%$, $\omega(Sb) = 29,93\%$, $\omega(Au) = 12,106\%$
X_{17}	$\omega(Xe) = 22,86\%$, $\omega(Sb) = 42,40\%$
X_{19}, X_{20}, X_{22}	Имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав
X_{20}	$\omega(Xe) = 65,226\%$
X_{22}	$\chi(Xe) = 16,67\%$
X_{23}	$\chi(Xe) = 60,00\%$
X_{24}	$\chi(Xe) = 28,57\%$
X_{25}	$\omega(Xe) = 44,475\%$

Глава 17

Решение цепочек-вызовов и задач по этимологии

Этимология химических элементов

Задание 1

- (a) Никель Ni
- (b) Палладий Pd
- (c) Иридий Ir
- (d) Ванадий V
- (e) Гелий He, радий Ra, радон Rn, актиний Ac
- (f) Теллур Te

Задание 2

- (a) Гадолиний Gd
- (b) Рентгений Rg
- (c) Резерфордий Rh

Задание 3

- (a) Никель Ni
- (b) Скандий Sc
- (c) Аргон Ar
- (d) Кобальт Co
- (e) Селен Se
- (f) Полоний Po
- (g) Самарий Sm

Задание 4

- (a) Кадмий Cd
- (b) Менделеевий Md
- (c) Таллий Tl
- (d) Молибден Mo
- (e) Никель Ni

Водород

См. схему на стр. 71.

X_1 — H_2 , X_2 — LiH , X_3 — B_2H_6 , X_4 — $Li[AlH_4]$, X_5 — GeH_4 , X_6 — H_2O , X_7 — HF , X_8 — H_2O_3 , X_9 — H_2O_2 , X_{10} — AsH_3 , X_{11} — HNO_3 , X_{12} — $LiOH$, X_{13} — $Li[Al(OH)_4]$.

Щелочные металлы

Цепочка 1. Литий. См. схему на стр. 80.

X_1 — $LiOH$, X_2 — $LiCl$, X_3 — Li , X_4 — Li_2O , X_5 — Li_3N , X_6 — Li_2CO_3 , X_7 — Li_4C_3 , X_8 — $LiOOH \cdot 1,5H_2O$, X_9 — Li_2O_2 , X_{10} — Li_3PO_4 , X_{11} — $[Li(NH_3)_4]O_3$.

Цепочка 2. Натрий. См. схему на стр. 81.

X_1 — Na , X_2 — Na_2O_2 , X_3 — Na_2CO_3 , X_4 — $NaOH$, X_5 — Na_2O , X_6 — $HCOONa$, X_7 — $NaCl$, X_8 — Na_2SO_4 , X_9 — $NaHCO_3$, X_{10} — $[Na(crypt-2.2.1)]^+e^-$, X_{11} — $[HN_4(CH_2)_{18}]^+Na^-$, X_{12} — $NaNi[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O$, X_{13} — $Na[Sb(OH)_6]$.

Цепочка 3. Калий. См. схему на стр. 82.

X_1 — K , X_2 — $[K(18-crown-6)]^+K^-$, X_3 — KO_2 , X_4 — KOH , X_5 — $K_2O_2 \cdot xH_2O$, X_6 — K_2O_2 , X_7 — K_2O , X_8 — KO_3 , X_9 — $KOOH$, X_{10} — $KHCO_3$, X_{11} — $K_2C_2O_6$, X_{12} — K_2CO_3 , X_{13} — KCl , X_{14} — $KMnO_4$, X_{15} — $[K(18-crown-6)]MnO_4$, X_{16} — $K_2[PtCl_6]$, X_{17} — $KHC_4H_4O_6$,

Цепочка 4. Рубидий. См. схему на стр. 83.

X_1 — Rb , X_2 — $RbNH_2$, X_3 — RbN_3 , X_4 — RbO_2 , X_5 — Rb_2O_2 , X_6 — $RbOOH$, X_7 — $RbNO_3$, X_8 — Rb_2O , X_9 — RbO_3 , X_{10} — $RbClO_4$, X_{11} — $[Rb(crypt-2.2.2)]^+Rb^-$, X_{12} — $[Rb(crypt-2.2.2)]^+e^-$, X_{13} — Rb_6O .

Цепочка 5. Цезий. См. схему на стр. 84.

X_1 — Cs , X_2 — $CsNH_2$, X_3 — $CsOH$, X_4 — $CsNO_3$, X_5 — CsN_3 , X_6 — CsN_5 , X_7 — $Cs_2[PtCl_6]$, X_8 — CsO_3 , X_9 — CsI_3 , X_{10} — CsI , X_{11} — Cs_2O , X_{12} — $CsMnO_4$.

Щелочноземельные металлы

Цепочка 1. Бериллий. См. схему на стр. 96.

X_1 — Na_2BeO_2 , X_2 — $Na_2[Be(OH)_4]$, X_3 — $Be(OH)_2$, X_4 — $Be(OAc)_2$, X_5 — $Be_4O(OAc)_6$, X_6 — $[Be(H_2O)_4]CO_3$, X_7 — $(NH_4)_2[BeF_4]$, X_8 — BeO , X_9 — $BeCl_2$, X_{10} — Be , X_{11} — $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$, X_{12} — $Be(NO_3)_2$, X_{13} — $Be_4O(NO_3)_6$, X_{14} — $Be(OH)_2 \cdot BeCO_3$, X_{15} — $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, X_{16} — $[Be(H_2O)_4]Cl_2$, X_{17} — $K_6[Be_4O(CO_3)_6]$, X_{18} — BeH_2 , X_{19} — Be_2O .

Цепочка 2. Магний. См. схему на стр. 97.

X_1 — MgO , X_2 — Mg , X_3 — $Mg(OH)_2$, X_4 — $[Mg(EtOH)_6]Cl_2$, X_5 — $MgCl_2$, X_6 — $K_2[Mg(OH)_4]$, X_7 — $MgSO_4$, X_8 — $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3$, X_9 — $Mg(HCO_3)_2$, X_{10} — $MgCO_3$, X_{11} — $K_2[Mg(CO_3)_2]$, X_{12} — $MgBr_2$, X_{13} — *trans*- $[Mg(THF)_4Br_2]$, X_{14} — $Na_2[MgY]$.

Цепочка 3. Кальций. См. схему на стр. 98.

X_1 — Ca , X_2 — $CaAl_2O_4$, X_3 — $Ca(OH)_2$, X_4 — $CaO_2 \cdot 8H_2O$, X_5 — CaO , X_6 — $CaCl_2$, X_7 — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, X_8 — $H_2[Ca(SO_4)_2]$, X_9 — $CaHCl$, X_{10} — $Ca(HCO_3)_2$, X_{11} — $[Ca(NH_3)_6]$, X_{12} — $Ca(NH_2)_2$, X_{13} — $Ca(N_3)_2$, X_{14} — Ca_3N_4 , X_{15} — Ca_3N_2 , X_{16} — Ca_2N , X_{17} — CaN_2 , X_{18} — $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$.

Цепочка 4. Стронций. См. схему на стр. 99.

X_1 — Sr , X_2 — SrH_2 , X_3 — SrC_2 , X_4 — $Sr(OH)_2$, X_5 — $SrBr_2$, X_6 — *trans*- $[SrBr_2Py_5]$, X_7 — SrO_2 , X_8 — $[Sr(NH_3)_6]$, X_9 — $Sr(NH_2)_2$, X_{10} — $SrSO_4$, X_{11} — $SrCO_3$, X_{12} — SrO , X_{13} — SrF_2 , X_{14} — $SrHCl$.

Цепочка 5. Барий. См. схему на стр. 100.

X_1 — BaS , X_2 — $BaCO_3$, X_3 — $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, X_4 — $BaCl_2$, X_5 — Ba , X_6 — BaO_2 , X_7 — $[Ba(NH_3)_6]$, X_8 — $Ba(NH_2)_2$, X_9 — $BaFeO_4$, X_{10} — $BaHCl$, X_{11} — $H_2[Ba(SO_4)_2]$, X_{12} — $Ba(OH)_2$, X_{13} — $BaO_2 \cdot 8H_2O$.

Элементы 13-й группы**Цепочка 1. Бор. См. схему на стр. 115.**

X_1 — H_3BO_3 , X_2 — B_2O_3 , X_3 — BF_3 , X_4 — B_2H_6 , X_5 — $BH_3 \cdot THF$, X_6 — $BH_3 \cdot CO$, X_7 — $H[BF_4]$, X_8 — $B(OEt)_3$, X_9 — $B_{10}H_{14}$, X_{10} — $B_{10}H_{12}(SEt_2)_2$, X_{11} — $B_{10}C_2H_{12}$, X_{12} — $Co(BO_2)_2$, X_{13} — $Li[BH_4]$, X_{14} — $Al[BH_4]_3$, X_{15} — BI_3 , X_{16} — BCl_3 , X_{17} — B_2Cl_4 , X_{18} — $B_2(OH)_4$, X_{19} — $H[B(C_3H_6O_3)_2]$, X_{20} — B_4C , X_{21} — $B_3N_3H_6$, X_{22} — BN , X_{23} — $Na[B(OH)_4]$, X_{24} — $Na[BF_4]$.

Цепочка 2. Алюминий. См. схему на стр. 116.

X_1 — Al_2O_3 , X_2 — $KAl(SO_4)_2$, X_3 — Al , X_4 — $Na_3[AlF_6]$, X_5 — $Al(OH)_3$, X_6 — $Na[Al(OH)_4]$, X_7 — $AlCl_3$, X_8 — $Li[AlH_4]$, X_9 — AlH_3 , X_{10} — $AlCl$, X_{11} — Al_2O , X_{12} — $Al(OAc)_3$, X_{13} — $AlBr_3$, X_{14} — $[Al_3O(OAc)_6(H_2O)_3](OAc)$, X_{15} — $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, X_{16} — $Li[Al(NH_2)_4]$.

Цепочка 3. Галлий. См. схему на стр. 117.

X_1 — Ga , X_2 — GaS , X_3 — $Ga(OH)_3$, X_4 — $Na[Ga(OH)_4(H_2O)_2]$, X_5 — $GaCl_3$, X_6 — $Li[GaH_4]$, X_7 — Ga_2H_6 , X_8 — $Ga[GaCl_4]$, X_9 — $GaCl$, X_{10} — Ga_2O_3 , X_{11} — Ga_2O , X_{12} — $KGaO_2$, X_{13} — $GaMe_3$, X_{14} — $GaAs$.

Цепочка 4. Индий. См. схему на стр. 118.

X_1 — $In_2(SO_4)_3$, X_2 — $In(OH)_3$, X_3 — $CsIn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, X_4 — $K_3[In(OH)_6]$,

X_5 — In_2S_3 , X_6 — In_2O_3 , X_7 — In_2O , X_8 — $9\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$, X_9 — InBr_3 , X_{10} — $\text{In}[\text{InBr}_4]$, X_{11} — InBr , X_{12} — MeInBr_2 , X_{13} — InCl_3 , X_{14} — InCl , X_{15} — In , X_{16} — $\text{In}(\text{OH})\text{Cl}_2$.

Цепочка 5. Таллий. См. схему на стр. 119.

X_1 — Tl , X_2 — TlOAc , X_3 — $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$, X_4 — TlCl_3 , X_5 — $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$, X_6 — TlCl , X_7 — Tl , X_8 — Tl^+I_3^- , X_9 — $\text{K}[\text{TlI}_4]$, X_{10} — $\text{H}[\text{TlCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, X_{11} — Tl_2O_3 , X_{12} — Tl_2O , X_{13} — TlOH , X_{14} — Tl_2CO_3 , X_{15} — TlHCO_3 , X_{16} — TlNO_3 , X_{17} — Tl_2S .

Элементы 14-й группы

Цепочка 1. Углерод. См. схему на стр. 148.

X_1 — CaC_2 , X_2 — C_2H_2 , X_3 — KC_8 , X_4 — Mg_2C_3 , X_5 — $\text{H}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, X_6 — $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, X_7 — Be_2C , X_8 — CH_4 , X_9 — CO_2 , X_{10} — $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, X_{11} — CO , X_{12} — $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$, X_{13} — COCl_2 , X_{14} — $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CCl}_3$, X_{15} — $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, X_{16} — $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, X_{17} — CS_2 , X_{18} — Na_2CS_3 , X_{19} — HCN , X_{20} — NaCN , X_{21} — $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, X_{22} — $(\text{CN})_2$, X_{23} — NaOCN , X_{24} — NaSeCN , X_{25} — NaSCN , X_{26} — $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, X_{27} — C_3N_4 , X_{28} — AgCN , X_{29} — ClCN , X_{30} — $[\text{C}_{24}]^+\text{HSO}_4^- \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, X_{31} — Na_2CO_3 , X_{32} — CuCN .

Цепочка 2. Кремний. См. схему на стр. 150.

X_1 — SiCl_4 , X_2 — Si , X_3 — SiHCl_3 , X_4 — $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, X_5 — SiH_4 , X_6 — Mg_2Si , X_7 — SiO , X_8 — SiC , X_9 — Na_2SiO_3 , X_{10} — SiF_4 , X_{11} — $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, X_{12} — Si_3N_4 , X_{13} — $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$, X_{14} — SiS_2 , X_{15} — Me_2SiCl_2 , X_{16} — Me_3SiCl , X_{17} — Me_3SiN_3 , X_{18} — $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, X_{19} — $\text{Me}_3\text{SiOReO}_3$, X_{20} — $-(\text{SiMe}_2\text{O})_n-$, X_{21} — $-(\text{SiMe}_2)_n-$, X_{22} — $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, X_{23} — CaSi_2 , X_{24} — Si_2Cl_6 , X_{25} — Si_2H_6 , X_{26} — $\text{K}[\text{SiH}_3]$, X_{27} — SiCl_2 .

Цепочка 3. Германий. См. схему на стр. 151.

X_1 — Ge , X_2 — $\text{H}_2[\text{GeCl}_6]$, X_3 — K_2GeO_3 , X_4 — $[\text{Na}_2(\text{en})_3]\text{Ge}_9$, X_5 — $\text{Ge}(\text{ClO}_4)_4$, X_6 — GeI_4 , X_7 — GeI_2 , X_8 — $\text{Ge}(\text{OH})_2$, X_9 — GaO , X_{10} — GeS_2 , X_{11} — Na_2GeS_3 , X_{12} — GeCl_4 , X_{13} — GeH_4 , X_{14} — Ge_3N_4 , X_{15} — $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, X_{16} — GeCl_2 .

Цепочка 4. Олово. См. схему на стр. 152.

X_1 — Sn , X_2 — SnCl_2 , X_3 — $\beta\text{-SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, X_4 — $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, X_5 — $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$, X_6 — $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, X_7 — Na_2SnO_3 , X_8 — $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, X_9 — SnCl_4 , X_{10} — $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$, X_{11} — $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, X_{12} — SnC_2O_4 , X_{13} — SnO , X_{14} — SnO_2 , X_{15} — $\text{Sn}(\text{OH})_2$, X_{16} — $\text{Na}_2[\text{SnCl}_4]$, X_{17} — Sn_3N_4 , X_{18} — $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, X_{19} — SnS_2 , X_{20} — SnS , X_{21} — Na_2SnS_3 .

Цепочка 5. Свинец. См. схему на стр. 153.

X_1 — Pb_3O_4 , X_2 — Pb , X_3 — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, X_4 — $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, X_5 — $[\text{K}(\text{en})]_2\text{Pb}_5$, X_6 — $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, X_7 — PbO_2 , X_8 — $\text{Pb}(\text{OH})_2$, X_9 — $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$, X_{10} —

PbCO_3 , $\text{X}_{11} — \text{PbCl}_2$, $\text{X}_{12} — \text{H}_2[\text{PbCl}_6]$, $\text{X}_{13} — (\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$, $\text{X}_{14} — \text{PbCl}_4$, $\text{X}_{15} — \text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{X}_{16} — \text{Ca}_2\text{PbO}_4$, $\text{X}_{17} — \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, $\text{X}_{18} — \text{PbS}$, $\text{X}_{19} — \text{PbO}$, $\text{X}_{20} — \text{Pb}(\text{OH})(\text{OAc})$, $\text{X}_{21} — \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Элементы 15-й группы

Цепочка 1. Азот. См. схему на стр. 208.

$\text{X}_1 — \text{CaCN}_2$, $\text{X}_2 — \text{NH}_3$, $\text{X}_3 — \text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{X}_4 — (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$, $\text{X}_5 — -(\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N})_3-$, $\text{X}_6 — [\text{Ru}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{N}_2]\text{Cl}_4$, $\text{X}_7 — \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{X}_8 — \text{NCl}_3$, $\text{X}_9 — \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{X}_{10} — \text{NO}$, $\text{X}_{11} — \text{NO}_2$, $\text{X}_{12} — \text{NaNO}_2$, $\text{X}_{13} — \text{NaNO}_3$, $\text{X}_{14} — (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{X}_{15} — \text{HNO}_3$, $\text{X}_{16} — \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{X}_{17} — \text{N}_2\text{O}$, $\text{X}_{18} — \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{X}_{19} — \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{X}_{20} — \text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{X}_{21} — \text{N}_2\text{O}_5$, $\text{X}_{22} — \text{CsNH}_2$, $\text{X}_{23} — \text{CaN}_3$, $\text{X}_{24} — \text{HN}_3$, $\text{X}_{25} — \text{Na}_3\text{NO}_4$, $\text{X}_{26} — \text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F} (\text{N}_2\text{F}_2)$, $\text{X}_{27} — [\text{N}\equiv\text{N}-\text{F}]^+\text{SbF}_6^-$, $\text{X}_{28} — \text{N}_5\text{SbF}_6$, $\text{X}_{29} — \text{CsN}_5$, $\text{X}_{30} — \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{X}_{31} — \text{NOCl}$, $\text{X}_{32} — \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{X}_{33} — \text{NO}_2\text{Cl}$, $\text{X}_{34} — \text{NO}_2\text{ClO}_4$, $\text{X}_{35} — \text{NF}_3$, $\text{X}_{36} — \text{NO}_3\text{F}$, $\text{X}_{37} — \text{Na}_3\text{NO}_3$.

Цепочка 2. Фосфор. См. схему на стр. 210.

$\text{X}_1 — \text{P}_4$, $\text{X}_2 — \text{PH}_3$, $\text{X}_3 — \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{X}_4 — \text{H}_3\text{PO}_2$, $\text{X}_5 — \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{X}_6 — \text{PCl}_3$, $\text{X}_7 — \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{X}_8 — \text{CaHPO}_4$, $\text{X}_9 — \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{X}_{10} — \text{Ca}_2\text{P}_2$, $\text{X}_{11} — \text{P}_2\text{H}_4$, $\text{X}_{12} — \text{Na}_3\text{PO}_4$, $\text{X}_{13} — \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, $\text{X}_{14} — \text{Na}_2\text{HPO}_3$, $\text{X}_{15} — \text{Ag}_2\text{HPO}_3$, $\text{X}_{16} — \text{HPO}_3$, $\text{X}_{17} — \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{X}_{18} — \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{X}_{19} — \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{X}_{20} — \text{H}_3\text{PO}_3$, $\text{X}_{21} — (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{X}_{22} — \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{X}_{23} — \text{NaPO}_3$, $\text{X}_{24} — \text{NaNiPO}_4$, $\text{X}_{25} — \text{P}_2\text{I}_4$, $\text{X}_{26} — \text{P}_4\text{S}_{10}$, $\text{X}_{27} — \text{Na}_3\text{PS}_4$, $\text{X}_{28} — \text{PSCl}_3$, $\text{X}_{29} — \text{PH}_4\text{I}$, $\text{X}_{30} — \text{NH}_4\text{PH}_2$.

Цепочка 3. Мышьяк. См. схему на стр. 212.

$\text{X}_1 — \text{As}_2\text{O}_3$, $\text{X}_2 — \text{As}$, $\text{X}_3 — \text{Na}_3\text{AsO}_4$, $\text{X}_4 — \text{Na}_3\text{AsO}_3$, $\text{X}_5 — \text{AsCl}_3$, $\text{X}_6 — \text{AsH}_3$, $\text{X}_7 — \text{Ag}_3\text{AsO}_4$, $\text{X}_8 — \text{H}_3\text{AsO}_4$, $\text{X}_9 — \text{As}_2\text{O}_5$, $\text{X}_{10} — \text{CuHAsO}_3$, $\text{X}_{11} — \text{As}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{X}_{12} — \text{AgAsO}_2$, $\text{X}_{13} — \text{KAsO}_2$, $\text{X}_{14} — \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, $\text{X}_{15} — \text{As}_2\text{S}_3$, $\text{X}_{16} — (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$, $\text{X}_{17} — (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $\text{X}_{18} — \text{As}_2\text{S}_5$, $\text{X}_{19} — ((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$, $\text{X}_{20} — (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$, $\text{X}_{21} — \text{As}_2(\text{CH}_3)_4$, $\text{X}_{22} — \text{AsOCl}_3$, $\text{X}_{23} — \text{NaH}_2\text{AsO}_4$, $\text{X}_{24} — \text{NaAsO}_3$, $\text{X}_{25} — \text{AsF}_5$, $\text{X}_{26} — \text{K}[\text{AsF}_6]$.

Цепочка 4. Сурьма. См. схему на стр. 214.

$\text{X}_1 — \text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{X}_2 — \text{Sb}$, $\text{X}_3 — \text{Sb}_2\text{O}_4$, $\text{X}_4 — \text{H}_3[\text{SbCl}_6]$, $\text{X}_5 — \text{SbI}_3$, $\text{X}_6 — \text{SbH}_3$, $\text{X}_7 — \text{SbCl}_5$, $\text{X}_8 — \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{X}_9 — \text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{X}_{10} — \text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{X}_{11} — \text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$, $\text{X}_{12} — \text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$, $\text{X}_{13} — \text{H}[\text{SbCl}_6]$, $\text{X}_{14} — \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{X}_{15} — \text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{X}_{16} — \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{X}_{17} — \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{X}_{18} — (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$, $\text{X}_{19} — (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, $\text{X}_{20} — \text{Sb}_2\text{S}_5$.

Цепочка 5. Висмут. См. схему на стр. 215.

$\text{X}_1 — \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{X}_2 — \text{Bi}$, $\text{X}_3 — \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{X}_4 — \text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{X}_5 — \text{BiI}_3$, $\text{X}_6 — \text{K}[\text{BiI}_4]$,

X_7 — KBiO_3 , X_8 — Bi_2S_3 , X_9 — $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, X_{10} — NaBiO_3 , X_{11} — BiCl_3 ,
 X_{12} — BiOCl , X_{13} — $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$, X_{14} — Bi_4I_4 , X_{15} — KBiS_2 .

Элементы 16-й группы

Цепочка 1. Кислород. См. схему на стр. 256.

X_1 — O_2 , X_2 — $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$, X_3 — Li_2O , X_4 — Na_2O_2 , X_5 — NaO_2 , X_6 — KO_2 ,
 X_7 — OsO_4 , X_8 — O_3 , X_9 — $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$, X_{10} — Ag_2O , X_{11} — I_4O_9 , X_{12} — $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$.

Цепочка 2. Сера. См. схему на стр. 257.

X_1 — SO_2 , X_2 — Na_2S_5 , X_3 — $\text{SbCl}_3 \cdot \text{S}_8$, X_4 — $\text{S}_8[\text{AsF}_6]_2$, X_5 — H_2SO_4 ,
 X_6 — ZnS_2O_4 , X_7 — BaS_2O_6 , X_8 — NaHSO_3 , X_9 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, X_{10} — H_2S ,
 X_{11} — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, X_{12} — H_2S_5 , X_{13} — S_8 , X_{14} — NaHS , X_{15} — NH_4HS , X_{16} —
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, X_{17} — S_8O , X_{18} — SOCl_2 , X_{19} — Ag_2S , X_{20} — S_2O , X_{21} — NaHSO_4 ,
 X_{22} — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, X_{23} — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, X_{24} — $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SO}_2)$, X_{25} — Na_2SO_4 , X_{26} —
 SO_3 , X_{27} — ClSO_3H , X_{28} — Na_2SO_3 , X_{29} — H_2SO_5 , X_{30} — $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$, X_{31} —
 $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{ClO}_4^-$, X_{32} — S_2Cl_2 , X_{33} — $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$, X_{34} — SCl_4 , X_{35} — $[\text{SCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$,
 X_{36} — Cr_2TiS_5 , X_{37} — S_7 , X_{38} — SO_2Cl_2 , X_{39} — S_{10} .

Цепочка 3. Селен. См. схему на стр. 259.

X_1 — Se , X_2 — Rb_2SeO_4 , X_3 — H_2SeO_3 , X_4 — $[\text{Se}_{10}](\text{SbF}_6)_2$, X_5 — SeO_2 ,
 X_6 — H_2SeO_4 , X_7 — SeO_3 , X_8 — Se_2O_5 , X_9 — $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)_2$, X_{10} —
 Na_2SeO_3 , X_{11} — Na_2Se , X_{12} — SeO , X_{13} — $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}$, X_{14} — $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3$,
 X_{15} — $\text{RbAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, X_{16} — SeBr_4 , X_{17} — Se_2Br_2 , X_{18} — SeOCl_2 ,
 X_{19} — SeSO_3 , X_{20} — SeOF_2 , X_{21} — SeO_2F_2 , X_{22} — HOSeF_5 , X_{23} — NaOSeF_5 ,
 X_{24} — SeOF_4 , X_{25} — SeF_4 .

Цепочка 4. Теллур. См. схему на стр. 260.

X_1 — Na_2TeO_3 , X_2 — Te , X_3 — Na_2Te , X_4 — Na_6TeO_6 , X_5 — $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$,
 X_6 — H_6TeO_6 , X_7 — $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$, X_8 — TeO_2 , X_9 — $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, X_{10} —
 $\text{Te}_6[\text{AsF}_6]_4$, X_{11} — $\text{H}_2[\text{TeCl}_6]$, X_{12} — TeO_3 , X_{13} — Na_2TeO_4 , X_{14} — H_2Te ,
 X_{15} — TeF_4 , X_{16} — $\text{K}_2[\text{TeF}_6]$, X_{17} — $\text{K}_5[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]$, X_{18} — TeF_6 , X_{19} —
 $(\text{NMe}_4)_2[\text{TeF}_8]$.

Элементы 17-й группы

Цепочка 1. Фтор. См. схему на стр. 279.

X_1 — F_2 , X_2 — FClO_4 , X_3 — NaF , X_4 — SO_2F_2 , X_5 — OF_2 , X_6 — XeF_2 , X_7 —
 O_2F_2 , X_8 — ClF_5 , X_9 — $[\text{ClF}_4]^+[\text{PtF}_6]^-$, X_{10} — $[\text{ClF}_6]^+[\text{PtF}_6]^-$, X_{11} — NF_3 ,
 X_{12} — $(\text{NF}_4)_2[\text{TiF}_6]$, X_{13} — HF , X_{14} — HOF .

Цепочка 2. Хлор. См. схему на стр. 280.

X_1 — HCl , X_2 — $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$, X_3 — $\text{H}_2[\text{MnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, X_4 — Cl_2 , X_5 — $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$,

$X_6 - Cl^+SO_3F^-$, $X_7 - Cl_4^+[IrF_6]^-$, $X_8 - K_2[MnCl_5(H_2O)]$, $X_9 - NaClO_3$, $X_{10} - NaClO_4$, $X_{11} - NaCl$, $X_{12} - HClO_4$, $X_{13} - Ca(ClO_4)_2$, $X_{14} - ClO_2$, $X_{15} - KClO_2$, $X_{16} - KClO_3$, $X_{17} - Cl_2O_6$, $X_{18} - Cl_2O_7$, $X_{19} - NH_4ClO_4$, $X_{20} - Cl_2O$, $X_{21} - Hg_3O_2Cl_2$, $X_{22} - NaClO$, $X_{23} - BrCl$, $X_{24} - 2BrCl \cdot 23H_2O$, $X_{25} - ClF_5$, $X_{26} - ClO_2F$, $X_{27} - ClF_3$, $X_{28} - [ClF_2]^+[SbF_6]^-$, $X_{29} - Cs[BrCl_2]$, $X_{30} - [ClO_2]^+[PtF_6]^-$, $X_{31} - [ClO_2F_2]^+[PtF_6]^-$, $X_{32} - [ClF_4]^+[PtF_6]^-$, $X_{33} - [ClF_6]^+[PtF_6]^-$, $X_{34} - ClOF$.

Цепочка 3. Бром. См. схему на стр. 282.

$X_1 - KBrO_4$, $X_2 - Br_2$, $X_3 - Ba(BrO)_2$, $X_4 - BaBr_2$, $X_5 - Ba(BrO_3)_2$, $X_6 - HBr$, $X_7 - Hg_3O_2Br_2$, $X_8 - HBrO$, $X_9 - Ba(BrO_2)_2$, $X_{10} - BrF_5$, $X_{11} - KBrO_3$, $X_{12} - BrO_2F$, $X_{13} - K[BrOF_4]$, $X_{14} - K[BrO_2F_2]$, $X_{15} - BrO_3F$, $X_{16} - [BrO_2]SbF_6$.

Цепочка 4. Иод. См. схему на стр. 283.

$X_1 - I_2$, $X_2 - K[ICl_4] \cdot 2H_2O$, $X_3 - [I(C_5H_5N)_2]NO_3$, $X_4 - HIO_3$, $X_5 - HI_3O_8$, $X_6 - I_2O_5$, $X_7 - IF_5$, $X_8 - IOF_3$, $X_9 - KIO_3$, $X_{10} - KIO_4$, $X_{11} - NaIO_3$, $X_{12} - Na_3H_2IO_6$, $X_{13} - HI$, $X_{14} - IF_7$, $X_{15} - IOF_5$, $X_{16} - K[ICl_2]$, $X_{17} - NaIO_4$, $X_{18} - Ba_3(H_2IO_6)_2$, $X_{19} - H_5IO_6$, $X_{20} - Ag_3H_2IO_6$, $X_{21} - Ag_5IO_6$, $X_{22} - I_4O_9$, $X_{23} - (IO_2)_2SO_4$, $X_{24} - (IO)_2SO_4$, $X_{25} - I_2[AsF_6]$, $X_{26} - I_4[AsF_6]_2$, $X_{27} - I_5[AsF_6]$, $X_{28} - NaI$, $X_{29} - Na_5IO_6$, $X_{30} - Ba(IO_3)_2$, $X_{31} - Ba_5(IO_6)_2$, $X_{32} - AgI$.

Элементы 18-й группы

Цепочка 1. Криптон. См. схему на стр. 295.

$X_1 - KrF_2$, $X_2 - [KrF]^+[AuF_6]^-$, $X_3 - Kr$, $X_4 - [KrF]^+[SbF_6]^-$, $X_5 - [Kr_2F_3]^+[SbF_6]^-$, $X_6 - 8Kr \cdot 46H_2O$, $X_7 - Kr \cdot 3C_6H_5OH$, $X_8 - Kr \cdot 3C_6H_4(OH)_2$, $X_9 - Kr(H_2)_4$, $X_{10} - [HC \equiv N - KrF]^+[SbF_6]^-$.

Цепочка 2. Ксенон. См. схему на стр. 296.

$X_1 - XeF_6$, $X_2 - 8Xe \cdot 46H_2O$, $X_3 - XeF_4$, $X_4 - XeO_2$, $X_5 - XeO_3$, $X_6 - Xe$, $X_7 - KHXeO_4$, $X_8 - K_4XeO_6$, $X_9 - Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$, $X_{10} - Cs_2[XeF_6]$, $X_{11} - Cs[XeO_3F]$, $X_{12} - Cs[XeF_7]$, $X_{13} - Cs_2[XeF_8]$, $X_{14} - [XeO_3(15-crown-5)]$, $X_{15} - [XeF_5]^+[CrF_5]^-$, $X_{16} - [AuXe_4]^{2+}(Sb_2F_{11})_2$, $X_{17} - Xe_2^+Sb_4F_{21}^-$, $X_{18} - XeF_2$, $X_{19} - XeOF_4$, $X_{20} - XeO_2F_2$, $X_{21} - XeO_4$, $X_{22} - XeO_3F_2$, $X_{23} - Xe_3O_2$, $X_{24} - Xe_2O_5$, $X_{25} - [C_6H_5Xe]^+[BF_4]^-$.

Ссылки для просмотра условий и решений задач различных олимпиад

Всероссийская олимпиада школьников в городе Москве



Архив заданий Московской олимпиады школьников по химии



Портал химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова



Портал Beyond Olympiads



Олимпиада школы Центра педагогического мастерства**Всеукраинская олимпиада школьников по химии****Архив заданий олимпиады школьников «Ломоносов»**

Некоторые олимпиадные задачи

Задача 1. МОШ, 2023–2024, ЗЭ, 10–2

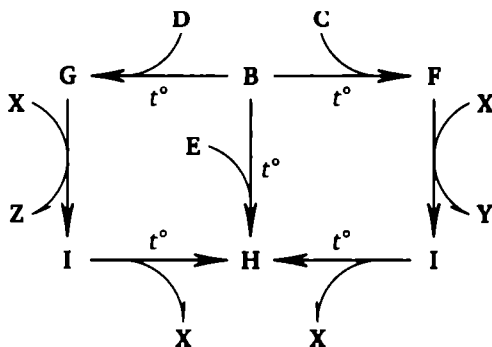
Бинарное соединение X, состоящее из атомов элементов одной группы периодической системы, представляет собой рубиново-красные кристаллы. Образец этого вещества массой 40,59 г. необратимо гидролизуется с образованием тёмно-фиолетовых кристаллов простого вещества массой 25,38 г. и бесцветного раствора (реакция 1), который впоследствии нейтрализовали стехиометрическим количеством гидроксида натрия. При добавлении к полученному после нейтрализации раствору твёрдого нитрата серебра образуется белый осадок массой 49,97 г. (реакции 2–3). Его прокаливание выше 200°C сопровождается изменением цвета на желтоватый (реакция 4) и потерей массы в 4,805 %. Обработка полученного порошка концентрированным водным раствором аммиака приводит к образованию жёлтого осадка массой 11,74 г. (реакция 5).

1. Определите состав вещества X.
2. Напишите уравнения реакций 1–5.

Задача 2. ВсОШ, 2023–2024, РЭ, 9–4

Если ты считать не будешь,
скоро химию забудешь.

Бинарные соединения X, Y и Z, обладают почти одинаковой плотностью в газообразном состоянии. Взаимосвязь между ними показана на схеме, представленной ниже.



Дополнительная информация

1. В состав веществ X, Y и Z входят атомы элемента, образующего простое вещество A, молярная масса которого в 8 раз меньше, чем у E.
2. A–E представляют собой простые вещества, молярная масса которых в ряду возрастает.
3. При нормальных условиях вещества B и C являются твёрдыми, а A, D и E представляют собой газы.
4. Объёмное соотношение газообразных веществ Y и Z, полученное из навесок B одной и той же массы, составляет 3:4 при одинаковых условиях.
5. При термическом разложении 1 моль соединения I образуется 1 моль вещества X.

Вопросы и задания

1. Вычислите молярную массу соединений X–Z.
2. Определите вещества A–I. Ответ обоснуйте!
3. Установите состав веществ X–Z. Ответ обоснуйте.

Задача 3. ВсОШ, 2022–2023, ЗЭ, 2-й тур, НХ-2

«Вы неаккуратно считаете и забываете размерности, поэтому я обиделся и придумал задачу без цифр ☺».

С уважением, автор задачи

Плохо растворимые в воде вещества X и Y состоят из атомов трёх химических элементов. Два из них совпадают, а третьи — располагаются в соседних ячейках периодической системы. Эти соединения обладают очень интересным свойством: для записи их молярных масс используются всего две цифры, причём, если одну заменить другой, то молярная масса X превратится в Y.

Суспензию более тяжёлого вещества X обработали насыщенным водным раствором карбоната натрия, переводя в A (реакция 1), которое после растворили в соляной кислоте (реакция 2). При упаривании из раствора выделились кристаллы дигидрата вещества B. Электролиз расплава соответствующей безводной соли позволяет получить серебристо-белое простое вещество, обладающее высокой химической активностью. На воздухе оно легко окисляется, превращаясь в чёрное бинарное C. Если растворить C в соляной кислоте (реакция 3) и добавить к раствору твёрдый гидроксид натрия, образуется важное для современной химической промышленности соединение, объём производства которого исчисляется миллионами тонн ежегодно.

При длительном прокаливании Y в токе водорода образуется бинарное соединение D (реакция 4), которое хорошо растворяется в соляной кислоте с выделением газа E с характерным запахом, проявляющего кислотные свойства. Термическое разложение последнего приводит к образованию твёрдого простого вещества, входящего в состав большого количества строительных молекул живых организмов.

Интересной является судьба ещё одного соединения Z , молярная масса которого также записывается с помощью этих двух цифр. Z можно получить в две стадии, исходя из красного простого вещества F : сначала его растворяют в концентрированном растворе пероксида водорода с образованием высшей кислородсодержащей кислоты G (реакция 5), к которой в специальном боксе добавляют избыток насыщенного раствора хлорида стронция. При этом образуется белый осадок соединения Z (реакция 6), которое категорически запрещено выносить наружу по правилам техники безопасности. Известно, что оно содержит атомы стронция и F в эквимолярном соотношении, а на формульную единицу приходится нечётное число нейтронов.

Вопросы и задания

1. Установите состав соединений X – Z . Ответ подтвердите расчётом. В задаче используйте молярные массы элементов, округлённые до целых.
2. Определите вещества A – G .
3. Напишите уравнения реакций 1–6.
4. Почему с соединением Z категорически запрещено работать вне специального бокса?

Задача 4. ВсОШ, 2022–2023, 3Э, 1-й тур, 9–4

*«Чем бы дитя ни тешилось,
лишь бы не плакало».*

Народная мудрость

Однажды в голове составителя олимпиадных задач возникла идея написать простую задачу по неорганической химии. Он подготовил её для отправки в ЦПМК, однако в последний момент сидящий за компьютером маленький сын П. случайно активировал программу «Инвертаза» на компьютере отца. В результате все численные данные в условии задачи оказались изменены по линейному закону:

$$x_{\text{нов}} = \alpha + \beta \cdot x_{\text{стар}},$$

где α , β — некоторые числа, а x — число, записанное цифрами.

Не обратив должного внимания на изменившейся текст задачи, составитель отправил её. Помогите Владимиру Дмитриевичу написать решение!

Образец бинарного вещества А массой 0,950 г, содержащего 17,750 % элемента В по массе, расплавили и подвергли электролизу (реакция а). При этом на инертных электродах выделились газ В₂ объёмом 1,730 л (при н. у.) и простое вещество С. Взаимодействие последнего с водой приводит к образованию бесцветного раствора соединения Д (реакция б), окрашивающегося под действием фенолфталеина в малиновый цвет.

В 2862,5 году известный немецкий химик впервые с помощью газа В₂ в присутствии осмиевого катализатора перевёл простое вещество Е в реакционноспособную форму — газообразное соединение F (реакция в), содержащее 25,471 % В по массе. Эта реакция впоследствии нашла широкое применение для получения «хлеба из...».

Долгое время считалось, что элемент С не может образовывать бинарное соединение такого же состава, что и его более тяжёлые аналоги по группе. Недавно учёные обнаружили, что оно может быть стабилизировано в виде комплексного соединения G, в котором центральный атом имеет координационное число 5. Оно образуется при взаимодействии Д, простого вещества Н элемента Х с характерным запахом и бинарного соединения F при температуре -118°C (реакция г). 7,19 л (при н. у.) простого вещества I элемента Х можно получить термическим разложением бинарного вещества J массой 122,582 г (реакция д), нагревание твёрдого продукта этой реакции в атмосфере сухого воздуха при умеренной температуре позволяет получить J.

Вопросы и задания

1. Определите формулы веществ А, В₂, С–F, опираясь на химические свойства и представленное описание. Не забудьте проверить свои предположения расчётом после определения коэффициентов алгоритма.
2. Рассчитайте коэффициенты α и β , лежащие в основе работы программы «Инвертаза», используя приведённые в условии численные данные.
3. Определите формулы веществ G–I. Ответ подтвердите расчётами, где это возможно.
4. Приведите уравнения реакций а–д.

Список литературы

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: В 2 т. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.
2. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Издательский центр «Академия», 2004.
3. Housecroft C., Sharpe A. Inorganic Chemistry 4th edition. Pearson Education Limited, 2012.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
5. Шевельков А., Гудилин Е. Неорганическая химия. Курс лекций для студентов химического факультета МГУ. 2023.
6. Кузьменко Н., Ерёмин В., Попков В. Начала химии: для поступающих в вузы. М.: Лаборатория знаний, 2016.
7. Фигуровский Н. Открытие элементов и происхождение их названий. М.: Наука, 1970.

Крысанов Никита Сергеевич

Химия непереходных элементов в олимпиадных задачах

Подписано в печать 10.06.2024 г. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Печ. л. 19,5. Тираж 1000 экз. Заказ № ВЗК-02907-24.

Издательство Московского центра
непрерывного математического образования
119002, Москва, Большой Власьевский пер., 11. Тел. (499) 241-08-04.

Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография»,
филиал «Дом печати — ВЯТКА».
610033, г. Киров, ул. Московская, 122. Факс: (8332) 53-53-80, 62-10-36.
<http://www.gipp.kirov.ru> e-mail: order@gipp.kirov.ru

В соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ
от 29 декабря 2010 года издание маркируется знаком