

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра общей и неорганической химии

Л.В. Демидова
Б.П. Середа
Л.С. Молочников
С.В. Целищева
О.М. Подковыркина

ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ VI – VIII ГРУПП

Методические указания для студентов очной и
заочной форм обучения направлений

- 240100** – Химическая технология и биотехнология;
- 240400** – Химическая технология органических веществ и топлива;
- 240500** – Химическая технология высокомолекулярных соединений
и полимерных материалов;
- 250000** – Воспроизводство и переработка лесных ресурсов;
- 250300** – Технология и оборудование лесозаготовительных и дерево-
перерабатывающих производств;
- 261201** – Технология и дизайн упаковочного производства;
- 280200** – Защита окружающей среды по дисциплинам
«Химия» и «Общая и неорганическая химия»

Екатеринбург
2009

Печатается по рекомендации методической комиссии ИЭФ.
Протокол № 3 от 08.10. 2008 г.

Рецензент – профессор кафедры ОиНХ, УГТУ – УПИ,
доктор химических наук М. Иванов.

Редактор Е.Л. Михайлова
Оператор Г.И. Романова

Подписано в печать 18.06.09		Поз. 23
Плоская печать	Формат 60×84 1/16	Тираж 200 экз.
Заказ №	Печ. л. 2,56	Цена 8 руб. 20 коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

Введение

Предлагаемые методические указания предназначены для организации как самостоятельной внеаудиторной работы студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения по теме общей и неорганической химии «d-элементы VI-VIII групп», так и для лабораторного практикума и учебно-исследовательской работы студентов (УИРС).

При подготовке данных методических указаний авторами было использовано ранее изданное учебное пособие кафедры общей и неорганической химии [1].

В теоретической части представлены основные темы, в соответствии с которыми вопросы по разделу неорганической химии «d-элементы VI-VIII групп», как правило, излагаются в лекциях и соответственно являются контрольными при проведении семинаров, зачетов, экзаменов.

Методические указания предлагают ряд лабораторных экспериментов, которые могут быть предложены как для обязательного практикума всем студентам, так и для выборочных работ при проведении УИРС.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ d-ЭЛЕМЕНТЫ VI-VIII ГРУПП

d-элементы VIII группы

Побочную подгруппу VIII группы периодической системы составляют элементы железо Fe, кобальт Co, никель Ni, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt, которые расположены в трех триадах. Эти переходные металлы группируют по общим химическим свойствам либо в *семейство железа* (Fe, Co, Ni) и в *подгруппу платины* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), либо в подгруппы железа (Fe, Ru, Os), кобальта (Co, Rh, Ir) и никеля (Ni, Pd, Pt). В данном разделе наиболее важным является рассмотрение свойств d-элементов VIII группы IV периода.

Атомы элементов **семейства** железа имеют на внешнем электронном уровне по два электрона, которые они отдают в химических реакциях. Кроме этого, в образовании химических связей участвуют и электроны *d*-подуровня предвнешнего уровня. В своих устойчивых соединениях эти элементы проявляют степень окисления +II и +III. В табл. 1 приведены наиболее важные константы элементов семейства железа.

Металлические железо, кобальт и никель получают восстановлением их оксидов водородом, углеродом, оксидом углерода (II), алюминием, кремнием, бором или другими восстановителями при нагревании. Пирометаллургическим методом их получают в основном в виде сплавов.

В чистом виде металлические железо, кобальт и никель получают термическим разложением карбониллов Fe(CO)₅, Co(CO)₄, Ni(CO)₄ или электролитическим путем.

Таблица 1

Некоторые свойства элементов семейства железа

Свойства	Fe	Co	Ni
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Плотность, г/см ³	7,87	8,84	8,91
Температура плавления, °С	1539	1494	1455
Температура кипения, °С	2870	2960	2900
Электродный потенциал Me ²⁺ /Me, В	-0,44	-0,28	-0,25

С химической точки зрения кобальт и никель менее реакционноспособны, чем железо, и проявляют стойкость к коррозии (при обычной температуре) на воздухе, в воде и в различных растворах. Разбавленные кислоты (HCl, H₂SO₄, HNO₃) растворяют железо и кобальт при обычной температуре, а никель – при нагревании; концентрированная азотная кислота пассивирует эти металлы.

При нагревании металлы семейства железа реагируют с кислородом (железо окисляется уже при обычной температуре), парами воды, галоген-

нами, серой, фосфором, мышьяком, кремнием, углеродом и бором, образуя солеподобные соединения, за исключением NiF_2 , а также соединения металлического типа (Me_3C , Me_2B , Me_2N).

В компактном состоянии железо, кобальт и никель, не содержащие примесей, представляют собой ферромагнитные серебристо-серые тугоплавкие металлы, обладающие превосходными механическими свойствами: большой механической прочностью и способностью прокатываться, протягиваться и штамповаться. Сами металлы и их сплавы (чугуны, стали и др.) – очень важные конструкционные материалы современной техники.

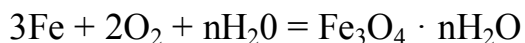
ЖЕЛЕЗО. Содержание железа в земной коре составляет 5,1 % (самый распространенный после алюминия металл). В свободном состоянии железо находят только в метеоритах. Основными рудами железа являются магнитный железняк, или магнетит Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шпатовый железняк, или сидерит FeCO_3 , и железный колчедан, или пирит FeS_2 . Пирит FeS_2 редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы (он применяется в качестве исходного сырья в производстве серной кислоты).

При переработке железных руд получается *чугун* - сплав железа с углеродом, содержащий от 1,7 до 5 % углерода и примеси серы, кремния, фосфора, марганца и некоторых других элементов. Благодаря высокому содержанию углерода чугун не обладает ковкостью и тягучестью. В отличие от чугуна железоуглеродистый сплав, содержащий менее 1,7 % углерода, прочен, тверд и эластичен; его можно ковать, прокатывать и т. д.; такой сплав называется сталью.

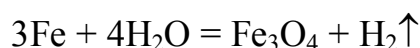
Во влажном воздухе железо быстро ржавеет, т.е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа:



При недостатке кислорода образуется смешанный оксид Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$):



При высокой температуре (700...900 °C) железо реагирует с парами воды:



Разбавленные соляная и серная кислоты растворяют железо, переводя его в двухзарядный катион: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$

При нагревании концентрированные азотная и серная кислоты окисляют железо до Fe (III):



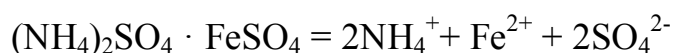
Очень концентрированная азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³) и серная кислота, концентрация которой близка к 100 %, пассивируют железо.

Для железа наиболее характерны два ряда соединений: соединения железа (II) и железа (III). Известны также соединения железа (VI) – ферраты (соли железной кислоты H_2FeO_4), которые перспективны в качестве коагулянтов при очистке воды.

Соли железа (II) легко окисляются на воздухе до солей железа (III), поэтому вместо раствора соли железа (II) часто пользуются свежеприготовленным раствором более устойчивой соли Мора, представляющей собой двойную соль сульфатов аммония и железа (II):



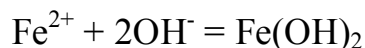
В уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II), так как соль Мора практически полностью диссоциирует в растворе на все составляющие ее ионы:



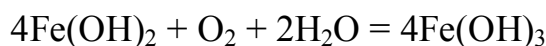
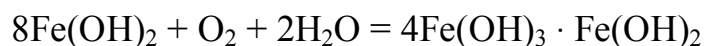
Устойчивость Fe^{2+} в растворе соли Мора по сравнению с обычными растворами солей Fe^{2+} объясняется более кислой средой за счет гидролиза иона аммония:



При действии щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха выпадает белый осадок гидроксида железа (II):

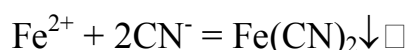


На воздухе же окраска осадка становится сначала зеленоватой (за счет частичного окисления Fe (II) в Fe (III)), а затем бурой, присущей гидроксиду железа (III):

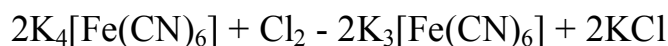


Устойчивой формой существования гидратированного оксида железа (III) является моногидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

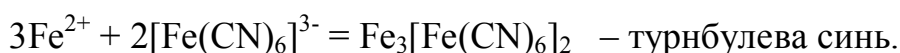
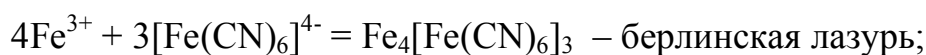
При действии на растворы солей железа (II) избытка цианида калия сначала образуется белый осадок цианида железа (II), который затем растворяется вследствие образования комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрата (II) калия (или желтой кровяной соли):



При действии хлора или брома на раствор желтой кровяной соли анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ окисляется в ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, которому соответствует гексацианоферрат (III) калия (или красная кровяная соль):

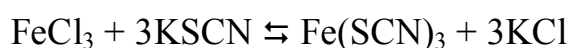


Желтую кровяную соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и красную кровяную соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ используют в качестве чувствительных реактивов соответственно на ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , так как при их взаимодействии образуются нерастворимые в воде соли:



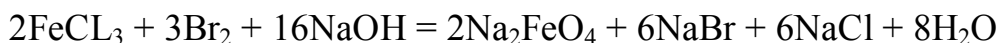
Оба осадка по характеру и цвету практически неразличимы.

Присутствие в растворе катиона Fe^{3+} легко обнаруживается с помощью бесцветного раствора роданида аммония NH_4SCN или роданида калия KSCN , которые образуют с ионами Fe^{3+} кроваво-красный, слабо диссоциированный роданид железа (III):

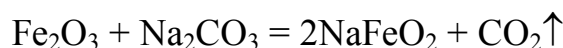


При достаточной концентрации роданид-ионов в растворе красная окраска появляется даже при ничтожном содержании ионов Fe^{3+} , поэтому данная реакция является очень чувствительным методом открытия иона железа (III).

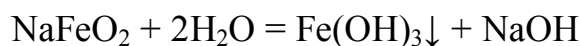
Соли железа (III) могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства вследствие того, что железо в этих солях находится в промежуточной степени окисления. Так, хлорид железа (III) при взаимодействии с иодидом калия и сульфидом натрия выступает в роли окислителя, а в реакции с бромом, хлором, протекающей в щелочной среде, окисляется до высшей степени окисления +6:



При сплавлении оксида железа (III) с карбонатами натрия или калия образуются ферриты – соли неполученной в свободном состоянии железистой кислоты HFeO_2 , например:



которая используется в ферритном способе получения каустической соды

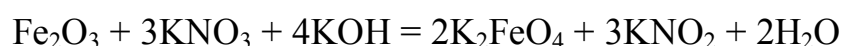


В присутствии кислорода сплавление оксида железа (III) и соды происходит с образованием феррата:



В технике *ферритами* называют продукты спекания порошков оксида железа (III) и оксидов некоторых двухвалентных металлов, например никеля, цинка, марганца. Полученные материалы обладают ценными магнитными свойствами и высоким электрическим сопротивлением, благодаря чему применяются в технике связи, счетно-решающих устройствах и телемеханике.

При сплавлении оксида железа (III) с нитратом и гидроксидом калия образуется *феррат калия* K_2FeO_4 – соль неполученной в свободном состоянии *железной кислоты* H_2FeO_4 :



Все ферраты – очень сильные окислители (более сильные, чем перманганаты). Например, феррат калия K_2FeO_4 окисляет соли марганца (II) в кислотной среде до перманганатов:

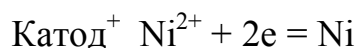
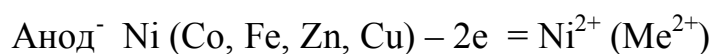


Железо образует летучие соединения с оксидом углерода (II), называемые карбонилами железа. Наибольшее применение нашел *пентакарбонил железа* $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – бледно-желтая жидкость, кипящая при 105°C , нерастворимая в воде, но растворимая во многих органических растворителях. Химические связи в молекуле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образованы по донорно-акцепторному способу.

Примеси, содержащиеся в железе, не вступают в реакцию в CO, вследствие чего получается весьма чистый продукт, который при нагревании в вакууме разлагается на CO и высокочистое порошковое железо (*карбонильное железо*).

КОБАЛЬТ и НИКЕЛЬ. Кобальт и никель – малораспространенные элементы, их содержание в земной коре составляет соответственно $3 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ %. В металлическом состоянии они встречаются в сплаве с железом в метеоритах. В природе они наблюдаются главным образом в соединениях с мышьяком и серой. Важнейшими минералами кобальта и никеля являются миллерит NiS, кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан (Fe, Ni)₉S₈, никелин NiAs. Эти минералы обычно встречаются вместе с соединениями железа, меди и других d-элементов (полиметаллические руды).

Для извлечения кобальта и никеля из руд используют пиро- и гидрометаллургические методы. На конечном этапе оксиды (смесь CoO и Co₂O₃ в производстве кобальта и NiO в производстве никеля) восстанавливают углеродом в электропечах. Выплавленные кобальт и никель очищают электролизом (электролиты – водные растворы CoSO₄ и NiSO₄). Полученные металлы в пирометаллургическом процессе содержат примеси сопутствующих металлов (медь, железо, цинк и др.) и формируются в виде анодной пластины. При электролитическом растворении эти металлы в виде ионов переходят в раствор (анолит). Ионы-примеси извлекаются различными методами (осаждения, цементации, ионным обменом), и далее из очищенного раствора происходит восстановление никеля (кобальта).



Никель отделяют от других металлов часто в виде карбонила Ni(CO)₄. Сопутствующая никелю медь карбонил не образует, а карбонилы железа и кобальта Fe(CO)₅ и Co₂(CO)₈ сильно отличаются по давлению пара от Ni(CO)₄. Разложением карбонила при нагревании до 200 °C получают никель высокой чистоты (до 99,99 % Ni).

В химическом отношении кобальт и никель – малоактивные элементы. При обычной температуре они проявляют стойкость по отношению к

воде, влажному воздуху и щелочам. В соляной и разбавленной серной кислотах кобальт и никель растворяются медленно; хорошо растворяются в азотной кислоте, образуя соли Co (II) и Ni (II). Концентрированная азотная кислота делает эти металлы пассивными.

Оксиды кобальта (II) и никеля (II) в воде не растворимы. Соответствующие им гидроксиды получают действием щелочи на растворимые соли (для получения гидроксида кобальта (II) можно использовать концентрированный раствор аммиака).

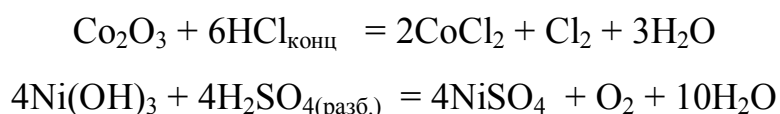
Если гидроксид железа (II) легко окисляется уже кислородом воздуха, то гидроксид кобальта (II) достаточно быстро окисляется лишь под действием окислителей (на воздухе этот процесс идет очень медленно). В качестве окислителя обычно используют пероксид водорода:



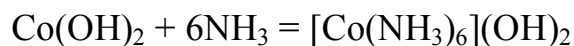
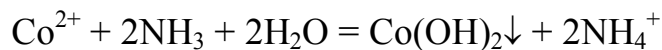
Гидроксид никеля (II) окисляется только под действием окислителей (кислородом воздуха он не окисляется). Например:



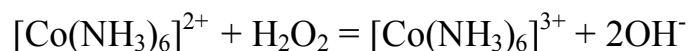
Оксиды и гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) – сильные окислители; в кислотной среде они восстанавливаются в соли кобальта (II) и никеля (II). Например:



Кобальт и никель дают очень много устойчивых комплексных соединений, при этом кобальт (III) и никель (III) в растворе могут существовать только в виде комплексных ионов, как конструкционный металл. Образование некоторых из них используют в аналитической химии. Например, осадок гидроксида кобальта (II), полученный при действии концентрированного раствора аммиака на раствор соли кобальта (II), легко растворяется в избытке аммиака за счет образования аммиачного комплекса:



Окисление аммиачных комплексов кобальта (II) и никеля (II) идет легче, чем окисление соответствующих комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или их гидроксидов



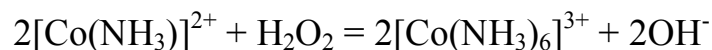
Это объясняется большей устойчивостью аммиачных комплексов кобальта (III) по сравнению с кобальтом (II):

$$K_{\text{нест.}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 6,2 \cdot 10^{-36}$$

$$K_{\text{нест.}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 4,1 \cdot 10^{-5}$$

и, как следствие, меньшей окислительной способностью аммиачных комплексов кобальта (III) и никеля (III).

Поэтому если к полученному раствору аммиачного комплекса прилить 3%-ный раствор пероксида водорода, то комплексное соединение кобальта (II) перейдет в комплексное соединение кобальта (III):



Кобальт применяют главным образом как составную часть в специальных сталях и твердых сплавах, используемых, в частности, для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Радиоактивный изотоп кобальта ^{60}Co применяется в медицине как источник γ -излучения («кобальтовая пушка»). Никель применяют для никелирования металлических изделий. Однако главная масса никеля расходуется для производства специальных сталей и различных сплавов. Жаропрочные сплавы никеля используются в турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 850...900 $^{\circ}\text{C}$; таких температур сплавы на основе железа не выдерживают.

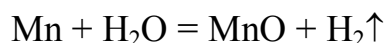
Железо, кобальт, никель и их соединения широко используют в качестве катализаторов. Так, губчатое железо с добавками – катализатор синтеза аммиака. Высокодисперсный никель (никель Ренея) – очень активный катализатор гидрирования органических соединений, в частности жиров. Кобальт входит в состав катализатора, добавляемого к масляным краскам для ускорения их «высыхания».

d-элементы VII группы

В побочную подгруппу VII группы периодической системы входят элементы: марганец Mn, технеций Tc и рений Re, резко различающиеся по своей распространенности в природе. Так, марганец является самым распространенным из тяжелых металлов после железа; содержание марганца в земной коре составляет 0,1 %. Технеций – элемент неустойчивый и в природе не встречается, однако он сравнительно легко может быть получен искусственно с помощью различных ядерных реакций (свое название этот элемент получил от греческого *technetos* - искусственный). Рений относится к числу редких элементов (содержание его в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}$ %). В отличие от марганца рений не образует собственных минералов, а встречается в ничтожных количествах в некоторых молибденовых и других редких минералах.

В компактном состоянии марганец имеет светло-серый, технеций – серебристо-белый цвета; все три металла парамагнитны и тугоплавки. В табл. 2 приведены наиболее важные константы элементов подгруппы марганца.

Химическая активность свободных металлов в ряду Mn → Tc → Re понижается. Так, в соответствии со значениями стандартных электродных потенциалов Mn стоит в ряду напряжений до водорода (между Mg и Zn), а Tc и Re - после водорода. Поэтому марганец довольно активно реагирует с разбавленными кислотами с образованием солей марганца (II), а в порошкообразном виде при нагревании разлагает воду:



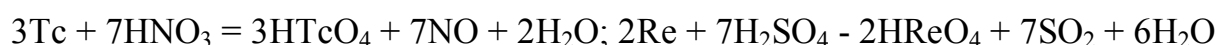
Марганец легко окисляется кислородом воздуха, однако образующаяся при этом оксидная пленка препятствует дальнейшему окислению металла. В порошкообразном состоянии и при нагревании марганец довольно легко окисляется серой и галогенами.

Таблица 2

Некоторые свойства элементов подгруппы марганца

Свойства	Mn	Tc	Re
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$	$5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$
Радиус атома, нм	0,128	0,136	0,137
Плотность, г/см ³	7,44	11,49	20,99
Температура плавления, °С	1244	2200	3180
Температура кипения, °С	2120	4600	5640
Электродный потенциал, В	$E^0 \text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,18$	$E^0 \text{TcO}_4^-/\text{Tc}$	$E^0 \text{ReO}_4^-/\text{Re}$

Технеций и рений реагируют лишь с азотной и горячей концентрированной серной кислотами, образуя соответственно технециевую HTcO_4 и рениевую HReO_4 кислоты:



На сухом воздухе Tc и Re при обычной температуре довольно устойчивы, окисляются они только при температуре выше 1000 °С с получением Re_2O_7 , который дает с H_2O рениевую кислоту:



Во влажном же воздухе они постепенно окисляются уже при обычной температуре с образованием соответствующих кислот:



Рений, несмотря на то, что в общем проявляет те же степени окисления, что и марганец, отличается от марганца ярко выраженной склонностью к проявлению степени окисления (+VII). Это соответствует общему

правилу, согласно которому в побочных подгруппах, образованных переходными элементами, тяжелые элементы склонны к проявлению более высокой степени окисления, чем легкие.

Технеций по своим химическим свойствам очень схож с рением; оба они более близки по своим химическим свойствам к своим соседям по горизонтальному ряду (Mo и Ru, W и Os), чем к марганцу.

МАРГАНЕЦ. Марганец имеет лишь очень незначительное сходство с элементами главной подгруппы VII группы, т.е. с галогенами. Это сходство заметно проявляется лишь в соединениях с высшей степенью окисления. Так, оксид марганца (VII) Mn_2O_7 можно сопоставить с оксидом хлора (VII) Cl_2O_7 . Оба эти оксида в обычных условиях – жидкости; оба – малоустойчивы (разлагаются от удара и нагревания); оба оксида – ангидриды сильных кислот (соответственно марганцевой $HMnO_4$ и хлорной $HClO_4$); наконец, оба оксида (как и соответствующие им кислоты и соли) – сильные окислители.

Гораздо больше марганец похож на соседние с ним по горизонтальному ряду элементы - Cr и Fe. Так, подобно хрому и железу, марганец образует соли типа Me_2EO_4 , например:

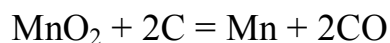


Так же, как хром и железо, марганец образует в низших степенях окисления труднорастворимые оксиды.

По своим химическим свойствам марганец ближе всего стоит к железу. Это сходство проявляется как в аналитических реакциях, так и в том, что оба элемента почти всегда встречаются в природе вместе.

Наиболее важным природным соединением марганца является пиролюзит MnO_2 . Встречаются также марганцевые руды, содержащие браунит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 и марганцевый шпат $MnCO_3$. Кроме того, марганец в виде оксидов содержится почти во всех железных рудах.

Марганец добывают в виде ферромарганца, содержащего 85...88 % марганца, до 7 % углерода, остальное – железо. Выплавку ферромарганца из смеси марганцевых и железных руд осуществляют с помощью угля как восстановителя:



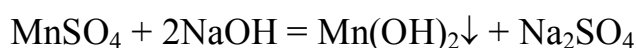
Марганец с минимальным содержанием железа и полным отсутствием углерода получают из пиролюзита алюминотермическим способом. Так как алюминий очень бурно реагирует с диоксидом марганца, то пиролюзит предварительно прокаливают, в результате чего образуется смешанный оксид Mn_3O_4 , который реагирует с алюминием более спокойно:



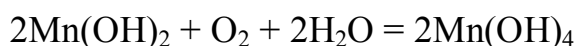
Чистый марганец получают электролизом раствора сульфата марганца MnSO_4 .

Из соединений марганца наиболее важными являются те, в которых он проявляет степень окисления +2, +4, +6 и +7. Марганец образует ряд оксидов; повышение степени окисления марганца в них сопровождается ослаблением основных свойств и усилением кислотных свойств. Так, оксид марганца (II) MnO и оксид марганца (III) Mn_2O_3 имеют основной характер; диоксид MnO_2 обладает амфотерными свойствами; высшие оксиды марганца – MnO_3 (в свободном состоянии не получен) и Mn_2O_7 – ангидриды соответственно марганцовистой H_2MnO_4 и марганцовой HMnO_4 кислот.

Гидроксид марганца (II) образуется в виде бледно-розового осадка при действии щелочи на раствор соли марганца (II):



На воздухе Mn(OH)_2 окисляется, превращаясь в гидроксид марганца (IV) Mn(OH)_4 бурого цвета:

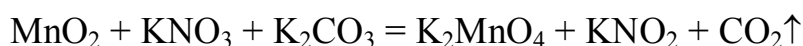


$\text{Mn}(\text{OH})_4$ проявляет амфотерные свойства; молекула этого гидроксида легко теряет воду с образованием марганцоватистой кислоты H_2MnO_3 :

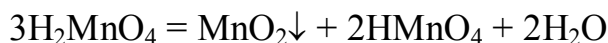


Марганцоватистую кислоту можно также представить как моногидрат диоксида марганца $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или гидроксид оксомарганца (IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Диоксид марганца MnO_2 – одно из наиболее важных соединений марганца, проявляющих окислительные свойства. Однако, взаимодействуя с более сильными окислителями, диоксид марганца проявляет свойства восстановителя. Так, при сплавлении MnO_2 с поташом и селитрой образуется манганат калия K_2MnO_4 – соль марганцовистой кислоты H_2MnO_4 :



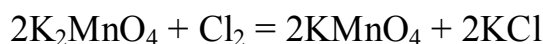
Манганаты и их растворы окрашены в зеленый цвет (цвет манганат-иона MnO_4^{2-}). Сама кислота может существовать только в водных растворах, она неустойчива и распадается согласно уравнению



Под влиянием кислоты или воды разлагаются и соли марганцовистой кислоты:



Сильные окислители окисляют манганаты в перманганаты – соли марганцовой кислоты HMnO_4 . Например:



Марганцовая кислота является сильной кислотой, но существует только в водном растворе (в свободном состоянии она не выделена). Растворы перманганатов окрашены в фиолетовый цвет (цвет перманганат-иона MnO_4^-).

При прокаливании перманганаты разлагаются с образованием диоксида марганца, манганата и кислорода:



В лабораторных условиях этой реакцией получают чистый кислород. При действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия образуется *марганцовый ангидрид* Mn_2O_7 :



Марганцовый ангидрид – тяжелая маслообразная жидкость зелено-вато-бурого цвета; при нагревании разлагается со взрывом на диоксид марганца и кислород:

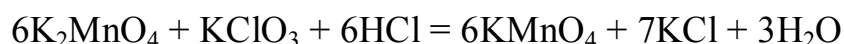
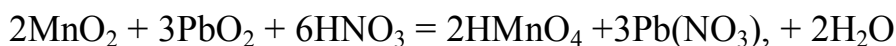


При взаимодействии Mn_2O_7 с водой образуется марганцовая кислота:

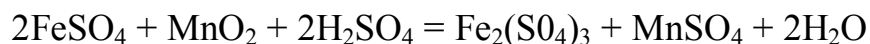


Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца зависят от степени окисления. С ростом степени окисления от +2 до +7 увеличивается окислительная способность соединений марганца. MnO_2 и MnO_4^{2-} могут быть как восстановителями, так и окислителями.

Например, восстановители:



окислители:



Реакции окисления – восстановления могут протекать в различных средах: в кислотной (избыток ионов H^+), в нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Так, ион MnO_4^- , обладающий особенно сильными окислительными свойствами, в кислотной среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной – до MnO_2 , а в щелочной – до MnO_4^{2-} .

Марганец применяют в качестве добавки к стали для улучшения ее свойств. При добавке ферромарганца к расплавленной стали растворенная в ней сера связывается в сульфид MnS , который не растворяется в металле и уходит в шлак. Непрореагировавший с серой марганец остается в стали, что еще более улучшает ее свойства: повышается твердость, прочность и износостойчивость. Из марганцовистых сталей изготавливают железнодорожные рельсы, скаты и стрелки, рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц и т.п.

Диоксид марганца широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перманганометрия), в медицине.

Технеций вследствие его радиоактивности и трудности выделения не получил пока большого применения. Наиболее важным соединением технеция является пертехнетат натрия $NaTcO_4$ – очень эффективный ингибитор коррозии металлов, применяющийся для защиты от коррозии важнейших узлов ядерных реакторов, точных приборов и т.д.

Рений – металл, обладающий исключительно ценными свойствами (тугоплавкость, механическая прочность, хорошая электропроводность, устойчивость к действию химических реагентов и др.). Рений используют в вакуумной электротехнике; добавка его к вольфраму делает нить для ламп накаливания более долговечной. Из железных листов с электролитическим рениевым покрытием изготавливают цистерны и баки для перевозки соляной кислоты. Рений и его соединения используют в химической промышленности в качестве катализаторов.

d-элементы VI группы

В побочную подгруппу VI группы периодической системы входят элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. В компактном состоянии хром, молибден и вольфрам представляют собой парамагнитные серебри-

сто-белые тугоплавкие металлы, которые могут прокатываться, протягиваться, штамповаться. Сами металлы, а также сплавы на их основе – очень ценные материалы современной техники. Наиболее важные константы этих элементов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые свойства элементов подгруппы хрома

Свойства	Cr	Mo	W
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^4 6s^2$
Радиус атома, нм	0,126	0,139	0,141
Плотность, г/см ³	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °С	1855	2610	3380
Температура кипения, °С	2642	4830	5930
Электродный потенциал, В	$E^0 \text{Cr}^{3+}/\text{Cr} = -0,74$	$E^0 \text{Mo}^{3+}/\text{Mo} = -0,2'$	$E^0 \text{W}^{3+}/\text{W} = -0,1$

Как видно из табл. 3, в случае атомов хрома и молибдена (находящихся соответственно в 4-м и 5-м периодах) имеет место «провал» одного электрона с *s*-подуровня внешнего уровня на *d*-подуровень предвнешнего уровня, который приводит к образованию более устойчивой электронной конфигурации, т.е. энергетически выгоден. В случае же вольфрама, находящегося в 6-м периоде, подобный провал внешнего электрона на более близкий к ядру электронный уровень невозможен потому, что в 6-м периоде заполнению *5d*-подуровня предшествует застройка электронами *4f*-подуровня у 14 элементов-лантаноидов (от Ce до Lu включительно). В этом случае с ростом заряда ядра возрастает и степень экранирования ядра электронами, благодаря чему исчезает энергетическое различие между *5d*- и *6s*-подуровнями. Таким образом, переход электрона с *6s*-подуровня на *5d*-подуровень становится энергетически невыгодным по сравнению с подобным переходом у атомов хрома и молибдена.

Элементы подгруппы хрома имеют лишь очень незначительное сходство с элементами главной подгруппы VI группы. Это сходство заметно проявляется лишь в соединениях с высшей степенью окисления. Так, оксиды CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , подобно оксиду серы SO_3 – ангидриду серной кислоты H_2SO_4 , являются ангидридами соответственно хромовой H_2CrO_4 , молибденовой H_2MoO_4 и вольфрамовой H_2WO_4 кислот. Однако сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$ монотонно снижается. Ослабление кислотных свойств проявляется в том, что оксид CrO_3 очень хорошо растворим в воде, MoO_3 – мало, WO_3 – еще меньше (в свободном виде вольфрамовая кислота – практически не растворимый в воде желтый порошок).

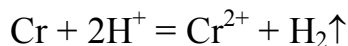
Гораздо больше элементы подгруппы хрома похожи на соседние с ними по горизонтальному ряду элементы: хром – на V и Mn, молибден – на Nb и Tc, вольфрам – на Ta и Re. По своим химическим свойствам молибден более схож с вольфрамом, чем с хромом (радиусы атомов Mo и W в связи с лантаноидным сжатием практически совпадают и заметно отличаются от радиуса атома Cr).

Из соединений хрома наиболее важными являются те, в которых он проявляет степень окисления +3 и +6. Соединения хрома (II) – сильнейшие восстановители.

Молибден и вольфрам отличаются от хрома ярко выраженной склонностью к проявлению степени окисления +6 (как отмечалось выше, на примере подгруппы марганца, в побочных подгруппах, образованных переходными элементами, тяжелые элементы склонны к проявлению более высокой степени окисления, чем легкие). Для всех d-элементов характерно повышение устойчивости высших степеней окисления.

Химическая активность свободных металлов в ряду $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ понижается: в ряду напряжений Cr стоит до водорода (между Zn и Fe), а

стандартные электронные потенциалы Mo и W близки к нулю. Хром растворяется в разбавленных HCl и H₂SO₄ с образованием солей хрома (II):



В отличие от железа, которое пассивируется только концентрированной HNO₃, пассивирование хрома вызывается как концентрированной, так и разбавленной HNO₃, царской водкой, а также всеми другими сильными окислителями.

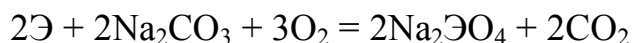
На молибден соляная и разбавленная серная кислоты не действуют. Он растворяется в азотной кислоте, царской водке и в горячей концентрированной серной кислоте. Так, взаимодействие молибдена с азотной кислотой протекает согласно следующему уравнению реакции:



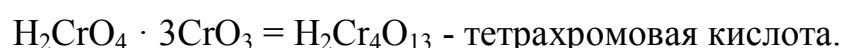
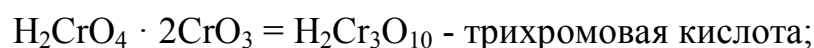
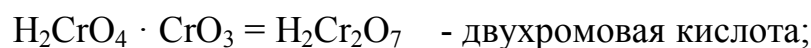
Вольфрам очень устойчив по отношению к кислотам и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



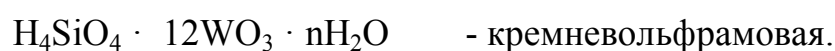
При высоких температурах Cr, Mo, W взаимодействуют с кислородом (с образованием оксидов Cr₂O₃, MoO₃, WO₃), с фтором (с образованием фторидов CrF₃, MoF₆, WF₆), с хлором (с образованием хлоридов CrCl₃, MoCl₆, WCl₆) и с другими простыми веществами, а также в присутствии окислителей с щелочными расплавами с образованием соответствующих хроматов, молибдатов и вольфраматов:



Элементы подгруппы хрома являются активными комплексообразователями, образуя как типичные координационные соединения, так и специфические *изополи-* и *гетерополисоединения*, в частности соответствующие кислоты. Формально *изополикислоты* можно рассматривать как продукт взаимодействия кислоты с ее же ангидридом, например:

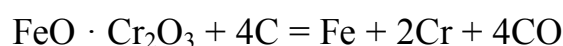


Гетерополикислоты содержат не менее двух различных кислот или оксидов и большое количество воды. Наиболее важное значение в аналитической химии имеют следующие гетерополикислоты:

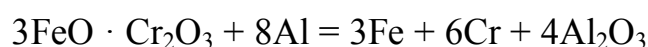


Общее содержание хрома в земной коре составляет 0,03 %. Важнейшей хромовой рудой является хромистый железняк – двойное соединение оксидов железа (II) и хрома (III) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

В промышленности получают как чистый хром, так и его сплав с железом (*феррохром*). Феррохром бывает двух видов: содержащий и не содержащий углерод. Первый получают восстановлением хромистого железняка коксом:

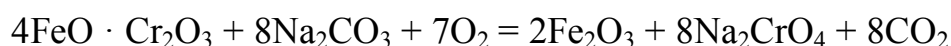


второй - восстановлением хромистого железняка алюминием:

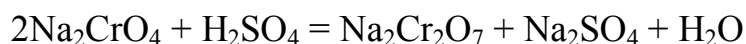


Процесс получения чистого хрома состоит из нескольких химических операций.

1. Сначала хромистый железняк переводят в хромат путем сплавления с содой и с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха:



2. Из полученного сплава хромат выщелачивают раствором серной кислоты, переводя его при этом в дихромат:



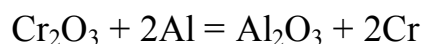
3. Затем концентрированный раствор дихромата натрия обрабатывают концентрированной серной кислотой при температуре 195-198⁰С, получая оксид хрома (VI) – хромовый ангидрид:



4. Далее оксид хрома (VI) нагревают до температуры 800-1200⁰С, получая оксид хрома (III) различного назначения :



5. Путем алюминотермического восстановления оксида получают чистый хром:



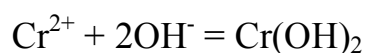
Содержание молибдена и вольфрама в земной коре составляет соответственно 3·10⁻³ и 7·10⁻⁴ %. Основными рудами молибдена и вольфрама являются молибденит (молибденовый блеск) MoS₂, шеелит (вольфрамат кальция) CaWO₄ и вольфрамит – изоморфная смесь вольфраматов железа и марганца – xFeWO₄ · yMnWO₄.

Для получения Mo и W их руды подвергают обжигу и получающиеся в результате обжига высшие оксиды восстанавливают в токе сухого водорода до металлов. Например для молибдена:



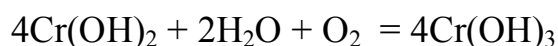
Хром образует три оксида: CrO, Cr₂O₃ и CrO₃.

Оксид хрома (II) CrO имеет основной характер и легко окисляется кислородом воздуха в оксид хрома (III) уже при обычной температуре. Соответствующий ему гидроксид получают в виде желтого осадка при действии (в отсутствие воздуха) раствора щелочи на раствор соли хрома (II):

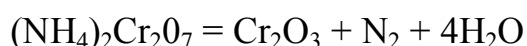


Cr(OH)₂ обладает основными свойствами.

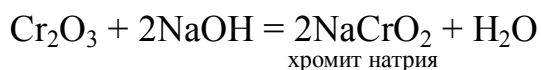
Все соединения хрома (II) довольно неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха в соединения хрома (III). Например:



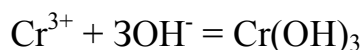
Оксид хрома (III) Cr_2O_3 – тугоплавкий порошок зеленого цвета; по твердости близок к корунду Al_2O_3 , поэтому как оксид хрома (III), так и смешанные оксиды хрома (III) и алюминия применяются для полировки металлов. В лаборатории его получают нагреванием дихромата аммония:



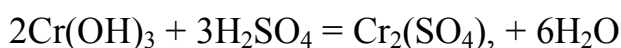
Как и Al_2O_3 , оксид хрома (III) амфотерен. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами образуются хромиты (соли хромистой кислоты HCrO_2):



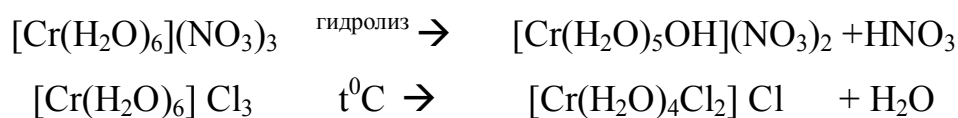
Оксиду хрома (III) соответствует амфотерный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, который получают в виде студнеобразного осадка серо-зеленого цвета действием раствора щелочи на раствор соли хрома (III):



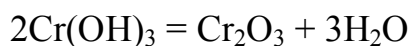
Полученный осадок легко растворим как в кислотах, так и в щелочах с образованием солей хрома (III):



Соли хрома (III) легко подвергаются гидролизу. В водных растворах катион Cr^{3+} существует только в виде иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который придает раствору фиолетовый цвет (для простоты пишут Cr^{3+}). При нагревании, а также при замещении молекул воды в комплексе на другие лиганды цвет раствора изменяется на зеленый:



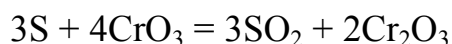
При нагревании гидроксид хрома (III) теряет воду, превращаясь в оксид:



Оксид хрома (VI) CrO_3 – темно-красное кристаллическое вещество, получающееся при взаимодействии концентрированной серной кислоты с насыщенным раствором дихромата натрия или калия:



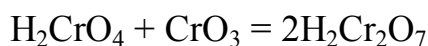
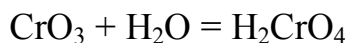
CrO_3 принадлежит к числу наиболее сильных окислителей; так, он окисляет иод, серу, фосфор, уголь, превращаясь при этом в Cr_2O_3 . Например:



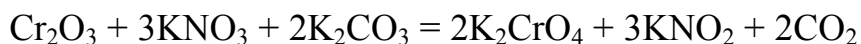
При нагревании до 250°C CrO_3 разлагается:



CrO_3 – типичный кислотный оксид; ему соответствуют две кислоты – хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, существующие только в водном растворе. Они образуются при растворении CrO_3 в воде; при большой концентрации CrO_3 образуется двуххромовая кислота:



Хроматы могут быть получены сплавлением оксида хрома (III) с каким-либо окислителем и карбонатом щелочного металла. Например:

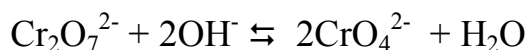


Хроматы щелочных металлов подвергаются заметному гидролизу, и растворы их обнаруживают щелочную реакцию. Растворы дихроматов, наоборот, имеют кислотную реакцию, так как при взаимодействии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой образуются ионы водорода:

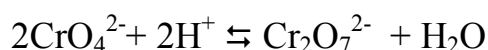


Если к раствору дихромата прибавить щелочь, то равновесие смещается вправо вследствие связывания ионов H^+ ионами OH^- в малодиссоции-

рованные молекулы воды. Следовательно, в щелочной среде дихромат превращается в хромат, при этом оранжевая окраска раствора (присущая дихромат-иону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) меняется на желтую (присущую хромат-иону CrO_4^{2-}):

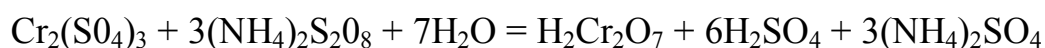


При прибавлении кислоты к раствору хромат-ионы CrO_4^{2-} переходят в ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, т.е. в кислотной среде происходит превращение хромата в дихромат, и желтый раствор становится оранжевым:

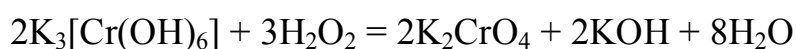


Если сопоставить гидроксиды хрома с разной степенью окисления, то легко сделать вывод, что с возрастанием степени окисления хрома основные свойства гидроксида ослабевают, а кислотные усиливаются: $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – проявляет основные свойства, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерные, а H_2CrO_4 – кислотные.

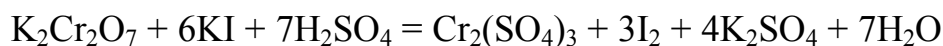
По мере возрастания степени окисления хрома последовательно усиливаются окислительные свойства его соединений. Так, соединения Cr (II) – сильные восстановители, легко окисляются, превращаясь в соединения хрома (III). Соединения хрома (VI) – сильные окислители, легко восстанавливаются в соединения хрома (III). Соединения хрома (III) при взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства, превращаясь в соединения хрома (VI). Так, в кислотной среде катионы хрома (III) под действием пероксодисульфата аммония переходят в дихромат-ионы:



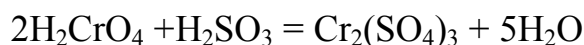
В щелочной среде анионы хрома (III) под действием пероксида водорода переходят в хромат-ионы:



Хроматы и дихроматы в кислотной среде – сильные окислители. Так, бромиды и иодиды окисляются дихроматом калия до свободных галогенов:

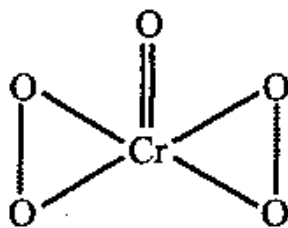


Хромовая кислота легко окисляет сернистую кислоту:

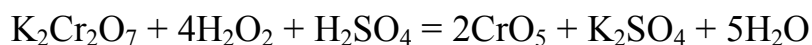


В аналитической химии реакции окисления хроматом или дихроматом калия различных ионов используются для их определения (этот метод анализа называется хроматометрией).

Соединения металлов подгруппы хрома, находящихся в степени окисления +6, склонны к образованию пероксосоединений, когда один или несколько атомов кислорода в молекулах исходных соединений замещаются на пероксидную группировку $-\text{O}-\text{O}-$. Известен пероксид хрома CrO_5 , который можно рассматривать как производное от CrO_3 , где два атома кислорода заменены на пероксидные группы, т.е. $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$:



CrO_5 получается при обработке растворов хроматов или дихроматов диэтиловым эфиром и смесью H_2O_2 и H_2SO_4 :



Эфир экстрагирует хорошо растворимый в нем пероксид CrO_5 (эфирный слой принимает ярко-синюю окраску). Этой реакцией пользуются в аналитической химии для обнаружения дихромат-иона.

Наибольшее количество хрома применяется в металлургии для получения хромистых сталей, которые отличаются большой твердостью и прочностью, поэтому используются для изготовления инструментов, шарикоподшипников и деталей машин, несущих большую нагрузку. Добавка хрома к бронзе, латуни и другим сплавам значительно повышает их твердость. Сплав хрома с никелем и железом (нихром) обладает высоким элек-

трическим сопротивлением и применяется для изготовления спиралей электронагревательных приборов. Вследствие самой высокой твердости хрома по сравнению со всеми остальными металлами он используется для получения защитных покрытий (электролитическое хромирование металлов).

Молибден и вольфрам так же, как хром, используются главным образом для легирования сталей. Добавление молибдена и вольфрама к хромовым сталям придает им большую прочность и вязкость. Эти так называемые специальные стали применяются в основном для изготовления оружейных стволов, брони, а также наиболее ответственных деталей авиационных и автомобильных двигателей.

Молибден – незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавкий и впаивается в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым» стеклом). Вольфрам, будучи самым тугоплавким из всех металлов, а также обладая малой летучестью и небольшой теплоемкостью, широко применяется в электроламповой промышленности для изготовления нитей накала. Большое практическое применение имеет также карбид вольфрама, по твердости почти не уступающий алмазу. Так называемый «победит» представляет собой сплав, состоящий из карбидов вольфрама с добавкой 10 % кобальта, который играет роль связующей массы. Из этих сплавов изготавливают резцы, сверла и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение гидроксидов d-металлов VI-VIII групп IV периода

В пробирки с растворами солей хрома (III), марганца Mn (II), железа Fe(II) и Fe (III), кобальта Co (II), никеля Ni (II) добавить разбавленный раствор NH_4OH . Отметить цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном видах. Привести значения произведения растворимости (ПР) соответствующих гидроксидов.

Полученные осадки оставить для последующих опытов.

Опыт 2. Окисление гидроксидов Fe^{2+} и Mn^{2+}

Полученные в предыдущем опыте осадки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ перемешать стеклянной палочкой и наблюдать изменение цвета из-за окисления гидроксидов кислородом воздуха.

Написать соответствующие реакции и уравнивать электронно-ионным методом.

Опыт 3. Окисление гидроксидов кобальта (II) и никеля (II)

ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ !!!

Раствор с полученными в опыте 1 осадками кобальта и никеля аккуратно слить и разделить осадки на две части.

К одной части гидроксидов кобальта (II) и никеля (II) добавить 3 %- ный раствор пероксида водорода, отметить изменение цвета в одной из пробирок.

В другую пробирку, содержащую гидроксид кобальта, добавить бромную воду, а в пробирку с $\text{Ni}(\text{OH})_2$ прилить хлорную воду или гипохлорид натрия. Зафиксировать изменение цвета. Написать уравнения реакций, уравнивая электронно-ионным методом. Сравнить восстановительные способности гидроксидов кобальта (II) и никеля (II).

Оставить полученные соединения Co (III) и Ni (III) для последующих опытов.

Опыт 4. Окисление гидроксида хрома (III)

В пробирку с $\text{Cr}(\text{OH})_3$ добавить щелочи до полного растворения осадка. Затем добавить 3% - ный раствор H_2O_2 и нагреть пробирку. Как изменится цвет? Написать соответствующие уравнения.

Объяснить наблюдаемые явления, определить, к какому типу реакций относится растворение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и взаимодействие растворенного продукта с пероксидом водорода.

Опыт 5. Получение гидроксидов хрома (III) и железа (III) методом совместного гидролиза

В пробирки с солями Cr^{3+} и Fe^{3+} добавить раствор Na_2CO_3 . Отметить цвет осадков и сравнить с окраской осадков, полученных в первом опыте. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Опыт 6. Получение основных солей Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

К растворам солей Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} добавить 1 н. раствор Na_2CO_3 до выпадения осадка. Дополнительно рекомендуется затем добавить 2 – 5 мл раствора соответствующей соли.

Сравнить цвет полученных осадков и осадков в первом опыте.

Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном видах. Сравнить (по возможности) ПР соответствующих $\text{Me}(\text{OH})_2$, MeCO_3 , $(\text{MeOH})_2\text{CO}_3$. Сделать вывод, почему образуются основные соли.

Опыт 7. (УИРС) Синтез фосфатов хрома (III)

а) Изучение гидролиза солей хрома (III). Налить в две пробирки раствор нитрата хрома (III), добавить в одну пробирку холодной воды, а в другую – горячей (вторую пробирку можно подогреть на спиртовке). Как изменяется цвет раствора во второй пробирке? Написать соответствующие уравнения реакций.

б) Синтез фиолетовой модификации фосфата хрома (III). Налить в химический стакан 50 мл 0,5 М раствора Na_2HPO_4 . Поставить на магнитную мешалку, бросить в раствор кусочек льда и добавлять в стакан (при непрерывном перемешивании) из делительной воронки 1 М раствор нитрата хрома (III) до тех пор, пока рН реакционной смеси не достигнет значения ~ 2 . Полученный осадок отфильтровать, высушить между листами фильтровальной бумаги и рассмотреть под микроскопом. Написать соответствующее уравнение реакции в молекулярном и ионном видах, учитывая, что осадок – фосфат гексааквохрома (III).

в) Синтез зеленой модификации фосфата хрома (III).

В термостойкий химический стакан налить 25 мл 0,5 М Na_2HPO_4 и, нагревая на магнитной мешалке, добавить по каплям насыщенный раствор хлорида хрома (III). Полученный осадок отфильтровать, высушить между листами фильтровальной бумаги и рассмотреть под микроскопом.

Написать уравнение реакции с учетом того, что осадок – фосфат пентааквагидроксохрома (III).

г) Переход фиолетовой модификации в зеленую (внутримолекулярный гидролиз).

Небольшое количество полученного осадка фиолетовой модификации фосфата хрома (III) поместить на фильтровальную бумагу и нагреть над пламенем спиртовки. Объяснить изменение цвета и привести уравнение реакции.

По результатам опытов (а-г) сделать вывод о влиянии температуры на гидролиз солей хрома.

Опыт 8. Изучение реакционной способности солей железа(III) в кислой и нейтральной средах по отношению к Na_2S

ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ !!!

В две пробирки налить раствор хлорида железа (III). В одну из них добавить раствор серной кислоты, а в другую – дистиллированной воды. Затем в обе пробирки (*в вытяжном шкафу!*) прилить раствор сульфида натрия. Отметить цвет осадков. В одном случае уравнивать реакции электронно-ионным методом, в другом – написать молекулярное и ионное уравнение совместного гидролиза.

Опыт 9. Изучение окислительной способности гидроксидов кобальта (III) и никеля (III)

ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ !!!

а) К осадкам, полученным в опыте 3, добавить концентрированную соляную кислоту. Растворение осадка сопровождается выделением хлора (!!!) и образованием солей Me (II).

б) Повторить опыт, добавив разбавленную серную кислоту.

Напишите соответствующие реакции и уравняйте электронно-ионным методом. Приведите значения разности потенциалов (ΔE).

Опыт 10. Изучение реакционной способности соединений хрома (VI)

Опыт 10.1. Изучение устойчивости анионов хрома (VI)

в зависимости от среды

В пробирку с дихроматом калия добавить раствор щелочи. После изменения окраски в эту же пробирку добавить разбавленной серной кислоты. Написать соответствующие реакции в молекулярном и ионном видах. Сделать вывод об устойчивости ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} в различных средах.

Опыт 10.2 (демонстрационный). Изучение внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции

ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ !!!

На асбестированную сетку насыпать 1 – 2 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и поджечь. Описать наблюдаемые явления и уравнять реакцию электронно-ионным методом.

Опыт 10.3. Изучение восстановления дихромат-иона

В две пробирки с раствором дихромата калия добавить раствор серной кислоты. Затем в одну из них прилить KI, в другую насыпать NaNO_2 . Написать соответствующие реакции и уравнять электронно-ионным методом, привести расчет ΔE .

Опыт 11. Изучение окислительной способности перманганат-иона в различных средах

Опыт 11.1. Изучение окислительной способности KMnO_4 в кислой среде

В четыре пробирки с раствором перманганата калия налить разбавленный раствор H_2SO_4 и в каждую из них добавить восстановитель:

- а) раствор Fe^{2+} (соль Мора);
- б) 3% - ный раствор H_2O_2 ;
- в) гранулу цинка или алюминия;
- г) кристаллический NaNO_2 или Na_2CO_3 .

При необходимости (если цвет раствора не меняется) нагреть на спиртовке. Написать уравнения реакций и уравнять электронно-ионным методом. Привести расчет ΔE .

Опыт 11.2. Изучение окислительной способности KMnO_4 в нейтральной среде

В пробирку с раствором KMnO_4 добавить воды и кристаллический NaNO_2 или Na_2SO_3 . Отметить наблюдаемые явления. Составить уравнения реакций и уравнять электронно-ионным методом.

Опыт 11.3. Изучение окислительной способности KMnO_4
в щелочной среде

В пробирку с раствором KMnO_4 добавить щелочь, а затем кристаллическую соль NaNO_2 или Na_2SO_3 . Отметить первоначальное изменение цвета раствора, соответствующее образованию иона MnO_4^{2-} . С течением времени цвет раствора изменяется с одновременным выпадением осадка MnO_2 . Привести уравнения обеих реакций. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся первый и второй химический процессы?

Опыт 12. Получение комплексных соединений Fe (II) и Fe (III)

В две пробирки с растворами соли Мора и железа (III) добавить соответственно $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметить цвет осадков. Написать уравнения реакций. Дать тривиальные названия образовавшимся осадкам и названия по номенклатуре ИЮПАК.

Опыт 13. Получение аммиакатов кобальта (II) и кобальта (III)

а) В пробирку с раствором соли кобальта (II) добавить раствор аммиака. Выпадающий осадок затем растворить в избытке концентрированного раствора аммиака. Отметить цвет образовавшегося раствора. Написать соответствующие уравнения реакций. Дать название комплексного соединения.

б) К полученному аммиакату кобальта (II) добавить несколько капель раствора пероксида водорода и нагреть. Как изменится цвет раствора вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III)? Написать уравнение реакции и уравнивать электронно-ионным методом. Сравнить устойчивость аква- и аминоионов кобальта (III) по их стандартным электродным потенциалам.

**Опыт 14. Получение хлоридных комплексов кобальта
из соответствующих аквакомплексов**

а) На лист фильтровальной бумаги тонкой стеклянной палочкой нанести любой узор разбавленным раствором CoCl_2 и затем над пламенем спиртовки высушить до перехода окраски розовая – бесцветная – синяя.

Изменение цвета связано с переходом хлорид-ионов в комплексный ион за счет вытеснения аквалигандов. Написать соответствующее уравнение реакции с образованием тетрааквадихлорокобальта (II).

б) В пробирку с 15%-ным раствором CoCl_2 добавить 40 %- ный раствор MgCl_2 . Изменение окраски связано с переходом $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в ионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Написать уравнение реакции, назвать комплексные соединения.

Опыт 15. Получение аммиаката никеля

В пробирку с раствором соли никеля (II) добавить по каплям раствор аммиака до растворения образующегося осадка. Отметить цвет раствора. Написать уравнения реакции образования гексааминникеля (II).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные электродные потенциалы некоторых систем в водных растворах		
Элемент	У р а в н е н и е п р о ц е с с а	E°, В
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,663
Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,065
Cl	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	0,40 0,88 1,359
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$ $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$ $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,277 0,17 0,33 1,808 0,100
Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,913 -0,744 -0,407 -0,13 0,945 1,188 1,333 1,477
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,53 -0,440 -0,037 0,771 1,700
H	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	-2,251 -0,828 0,000
I	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536

Элемент	Уравнение процесса	E°, В
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,179
	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,564
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,228
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	1,509
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,692
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	2,257
	Mo	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = Mo + 8OH^-$
$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$		-0,200
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Mo + 4H_2O$		0,154
N	$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	-0,01
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0,94
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
	$Ni(OH)_3 + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-$	0,49
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,401
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,682
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,228
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,776
	$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$	1,080
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,188
	$PtCl_6^{2-} + 2e^- = PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68
Re	$ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- = Re + 8OH^-$	-0,584
	$Re^{3+} + 3e^- = Re$	0,3
	$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- = Re + 4H_2O$	0,37
S	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$S + 2e^- = S^{2-}$	-0,48
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_{2(p)} + 2H_2O$	0,161
	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,171
Tc	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	0,22
	$Tc^{2+} + 2e^- = Tc$	0,4
W	$TcO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Tc^{2+} + 4H_2O$	0,5
	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = W + 6OH^-$	-1,05
Zn	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W + 4H_2O$	0,05
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763

Приложение 2

Произведение растворимости малорастворимых веществ
d-элементов VI-VIII групп при 18 °С

Элемент	Вещество	ПР
Co	CoS(α)	$4,0 \cdot 10^{-21}$
	CoS(β)	$2,0 \cdot 10^{-25}$
	Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
	Co(OH) ₃	$2,5 \cdot 10^{-43}$
	CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$
	Co(AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-29}$
	CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Cr	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
	CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$
	CrAsO ₄	$7,8 \cdot 10^{-21}$
Mn	Mn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-13}$
	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
	MnC ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
	NiCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-8}$
	NiS(α)	$3,2 \cdot 10^{-19}$
	NiS(β)	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Fe	Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$
	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
	FeCO ₃	$3,47 \cdot 10^{-11}$
	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	FePO ₄	$1,1 \cdot 10^{-26}$
	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
	FeAsO ₄	$5,8 \cdot 10^{-21}$

Общие константы нестойкости комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$
		$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$3,1 \cdot 10^{-20}$		
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-44}$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1,1 \cdot 10^{-37}$
$\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$	$1,25 \cdot 10^{-30}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$6,7 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	FeF_6^{3-}	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	$9,54 \cdot 10^{-12}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Fe}(\text{SCN})_4^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$

Рекомендуемая литература

1. Общая и неорганическая химия: Элементы теории. Справочные данные. Задачи для самостоятельной работы [Текст]: учеб. пособие / Б.П. Середя, Л.С. Молочников, Л.В. Демидова, С.В. Целищева. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2002. 275 с.
2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст] / Н.С. Ахметов. М.: Высш. шк., 1981. 640 с.
3. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии [Текст] / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. М.: Высш. шк., 1988.
4. Практикум по неорганической химии / под ред. А.Ф.Воробьева и С.И. Дракина. М.: Химия, 1984. 248 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1978. 718 с.
6. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии. М.: Высш.шк., 1984. 224 с.
7. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия [Текст] / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. М.: Высш. шк., 1981. 632 с.
8. Курс общей химии [Текст] / под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 1981. 431 с.
9. Угай, А.Я. Общая химия [Текст] / А.Я. Угай. М.: Высш. шк., 1984.
10. Краткий справочник по химии [Текст] / сост. Перельман В.И. М.; Л.: Химия, 1964.
11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. М.; Л.: Химия, 1965. 160 с.

Оглавление

Введение	3
Теоретическая часть	3
d-элементы VI-VIII групп	3
d-элементы VIII группы	3
d-элементы VII группы	13
d-элементы VI группы	19
Экспериментальная часть	30
Приложения	37
Приложение 1. Стандартные электродные потенциалы некоторых систем в водных растворах	37
Приложение 2. Произведение растворимости малорастворимых веществ d-элементов VI-VIII групп при 18° С	39
Приложение 3. Общие константы нестойкости комплексных ионов	40
Рекомендуемая литература	41

