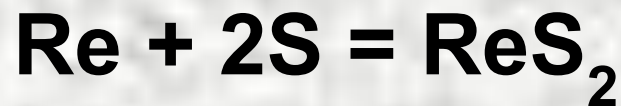
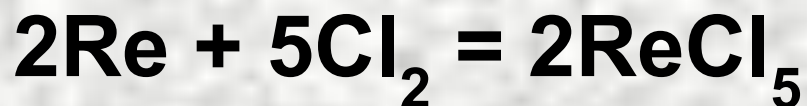
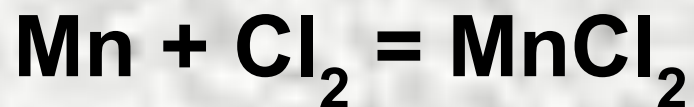
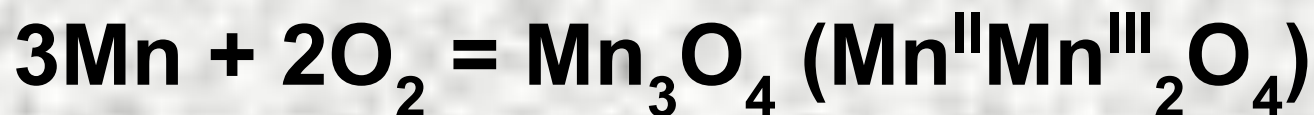


# Пятая лекция

# Реакции при нагревании



# Кислородные соединения $M^{7+}$

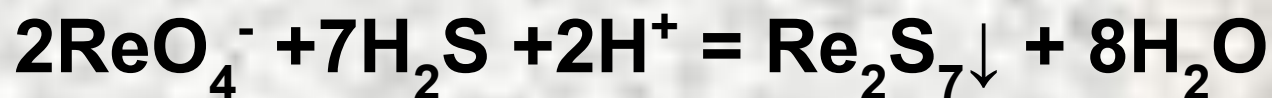
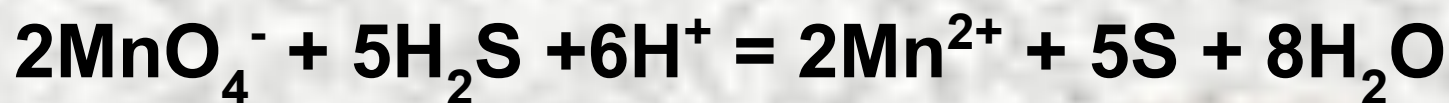
	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Свойства
$\text{Mn}_2\text{O}_7$	6	Разл. $55^\circ\text{C}$	Зеленый/красный, неустойчив, сильный <b>ОКИСЛИТЕЛЬ</b>
$\text{Tc}_2\text{O}_7$	120	311	Желтый, <b>не окислитель</b>
$\text{Re}_2\text{O}_7$	301	362	Желтый, <b>не окислитель</b>

$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4$  **Сильные кислоты**, сила уменьшается в ряду Mn-Tc-Re

$HMnO_4$  нестабильна и существует только в растворах (до 20%)

# Соли $M^{7+}$

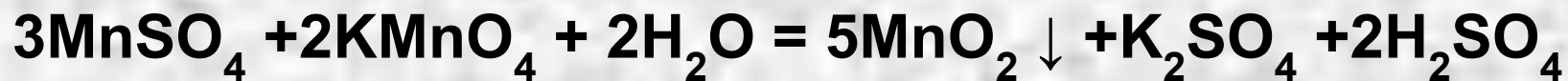
	Название	Цвет	Устойчивость	Св-ва
$KMnO_4$	Перманганат	фиолетовый	$T_{\text{разл}} = 250^\circ\text{C}$	<b>ОКИСЛИТЕЛЬ</b>
$KTcO_4$	Пертехнат	бесцветный	$T_{\text{разл}}$ ВЫШЕ $1000^\circ\text{C}$	<b>Не ОКИСЛИТЕЛЬ</b>
$KReO_4$	Перренат	бесцветный	$T_{\text{кип}} = 1370^\circ\text{C}$	<b>Не ОКИСЛИТЕЛЬ</b>



# $\text{KMnO}_4$ как окислитель

Среда	Продукт восстановления	Цвет
$\text{pH} < 7$	$\text{Mn}^{2+}$	бесцветный
$\text{pH} > 7$	$\text{MnO}_2 \downarrow$	бурый
$\text{pH} \gg 7$	$\text{MnO}_4^{2-}$	зеленый

## Конпропорционирование

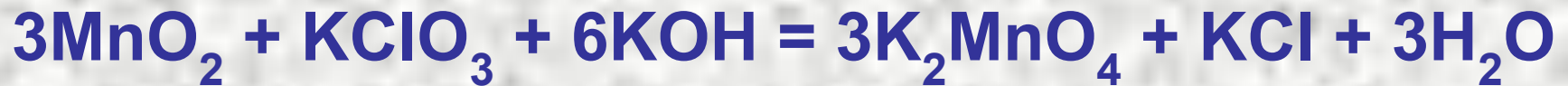




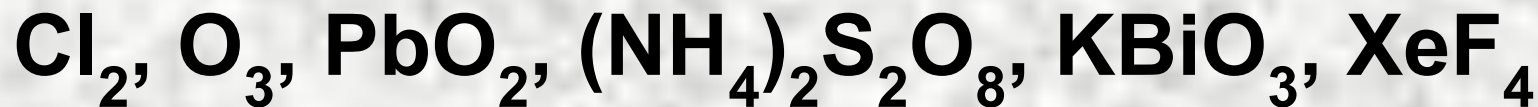
# Получение $\text{KMnO}_4$

*Две стадии:*

1) Щелочное плавление пиролюзита:



2) Окисление до перманганата :



Экономично электрохимическое окисление:

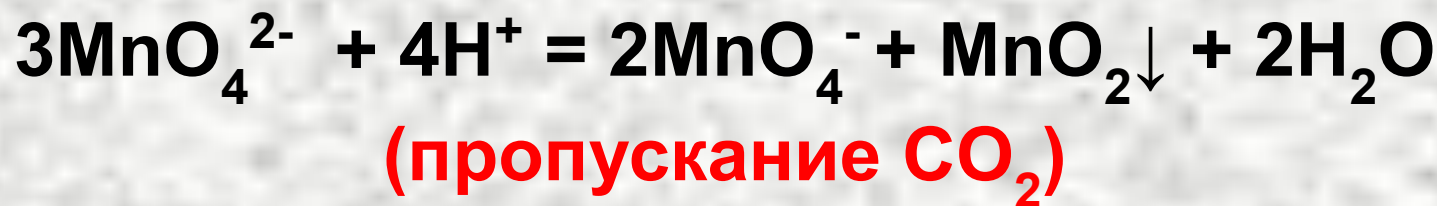


# Кислородные соединения $\text{Mn}^{6+}$

$\text{MnO}_3$  и  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  – не известны

Соли – манганаты (зеленый цвет)

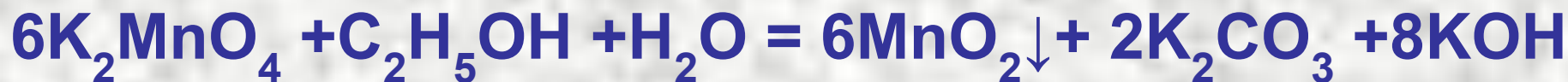
Манганаты склонны диспропорционировать,  
особенно в кислой среде



# Кислородные соединения $Mn^{6+}$

**Манганаты – сильные окислители, особенно в кислой среде, где восстанавливаются до  $Mn^{2+}$ ; в щелочной среде восстанавливаются до  $MnO_2$**

**Окисление органики**



**В зависимости от условий этанол можно окислить до альдегида или  
КИСЛОТЫ**



# Кислородные соединения $Mn^{4+}$

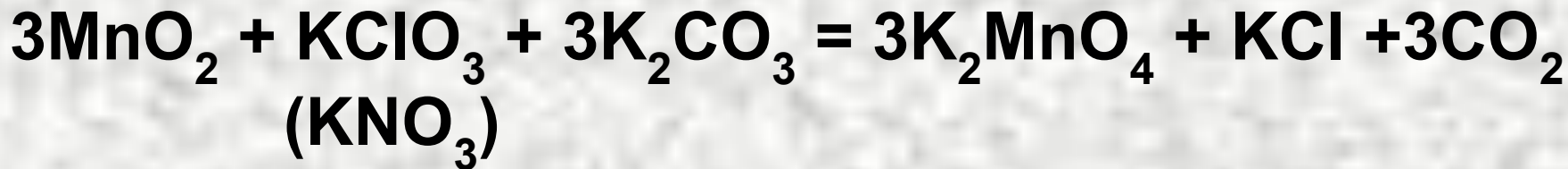
$MnO_2$  – важнейшее соединение

Свойства окислителя (при нагревании):



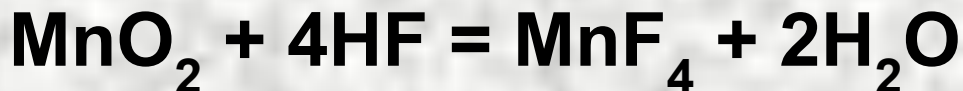
Окисление до манганатов:

(сплавление)



# Кислородные соединения $Mn^{4+}$

## Слабовыраженные амфотерные свойства

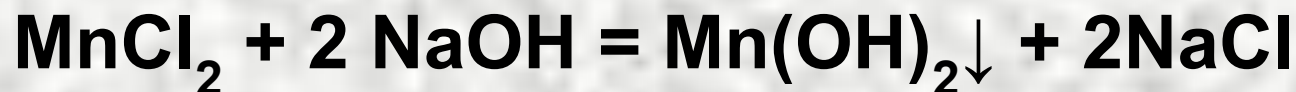


# Кислородные соединения $Mn^{2+}$

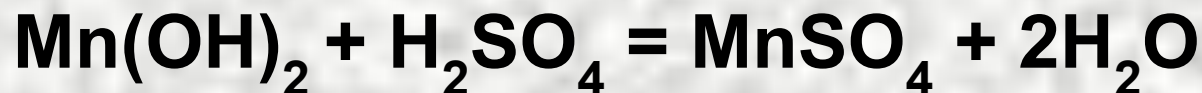
$MnO$  – серо-зеленый, не растворим в воде



Встречается в природе в виде минерала (розовые кристаллы) родохрозита (марганцевый шпат).



$Mn(OH)_2$  – **белый, окисляется на воздухе, легко растворим в кислотах, растворим в крепких щелочах**



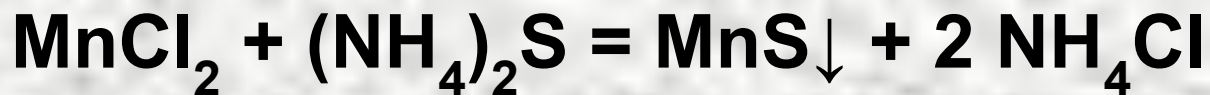
# Соли $Mn^{2+}$

Водорастворимые соли:

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  – в  
водных р-рах  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

Не растворимые соли:

$MnCO_3$ ,  $MnS$ ,  $MnC_2O_4$



$MnS$  – темный, при стоянии зеленый

$PR_{MnS} = 10^{-10}$ , поэтому не осаждается  $H_2S$ , легко  
растворим в кислотах

**VI группа  
периодической  
системы**



# Общая характеристика

Свойство	Главная подгруппа	Побочная подгруппа
Внешние электроны	O, S, Se, Te, Po $ns^2np^4$	Cr, Mo, W $(n-1)d^5ns^1$
Простые вещества	Неметаллы	Металлы
Высшая степень окисления	6+ (кроме кислорода) $\text{ЭO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SeO}_4$	6+ $\text{MO}_3, \text{K}_2\text{CrO}_4$
Низшая степень окисления	2- $\text{H}_2\text{Э}$	Не характерна

# O, S, Se, Te, Po

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{2-}$	Э.О.	Степени окисления
<b>O</b>	<b>0,73</b>	<b>1,24</b>	<b>3,44</b>	<b>-2, -1, 0</b>
<b>S</b>	<b>1,02</b>	<b>1,70</b>	<b>2,44</b>	<b>-2, 0, +4, +6</b>
<b>Se</b>	<b>1,17</b>	<b>1,84</b>	<b>2,55</b>	<b>-2, 0, +4, +6</b>
<b>Te</b>	<b>1,35</b>	<b>2,07</b>	<b>2,10</b>	<b>-2, 0, +4, +6</b>
<b>Po</b>	<b>1,64</b>	<b>-</b>	<b>1,8</b>	<b>(-3), 0, +3, (+5)</b>



# Содержание в земной коре и минералы

**O** – 1 место

**S** – 14 место; самородная сера,  $\text{FeS}_2$  (пирит) - рисунок,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс) и др.

**Se** – 62 место, рассеянный; сопутствует сульфидам

**Te** – 79 место, рассеянный; сопутствует сульфидам

**Po** – радиоактивен,  
 $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 138$  дней)



# Открытие элементов

- O** – 1774 г., англ. Пристли, 1772 г., швед Шееле, 1775 г., француз Лавуазье; от греч. «рождающий кислоты»
- S** – известна с очень давно
- Se** – 1817 г., швед Берцелиус, от греч. «Селена» - Луна
- Te** – 1798 г., немец Клапрот, от греч. «Теллус» - Земля
- Po** – 1898 г., Склодовская-Кюри и Кюри, «Полония» - Польша

# Кислород

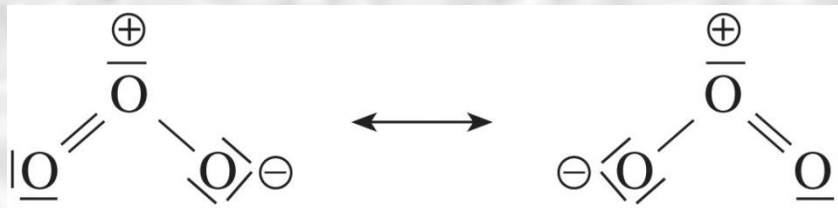
Ст. ок.	0	-1	-2	+2
Примеры	$O_2$ , $O_3$	$H_2O_2$ и произв.	$H_2O$ , оксиды и произв.	$OF_2$



# Аллотропные модификации O

$O_2$  – б/ц газ,  $T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$ , голубая жидкость

$O_3$  – озон, синий газ,  $T_{\text{кип}} = -112^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_f G^0 = +163$  кДж/моль, взрывоопасен, очень реакционноспособный



$Ag + O_2 =$  нет реакции

$2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2$

# Получение O<sub>2</sub>

В природе: воздух, вода, оксидные минералы.

## ПОЛУЧЕНИЕ:

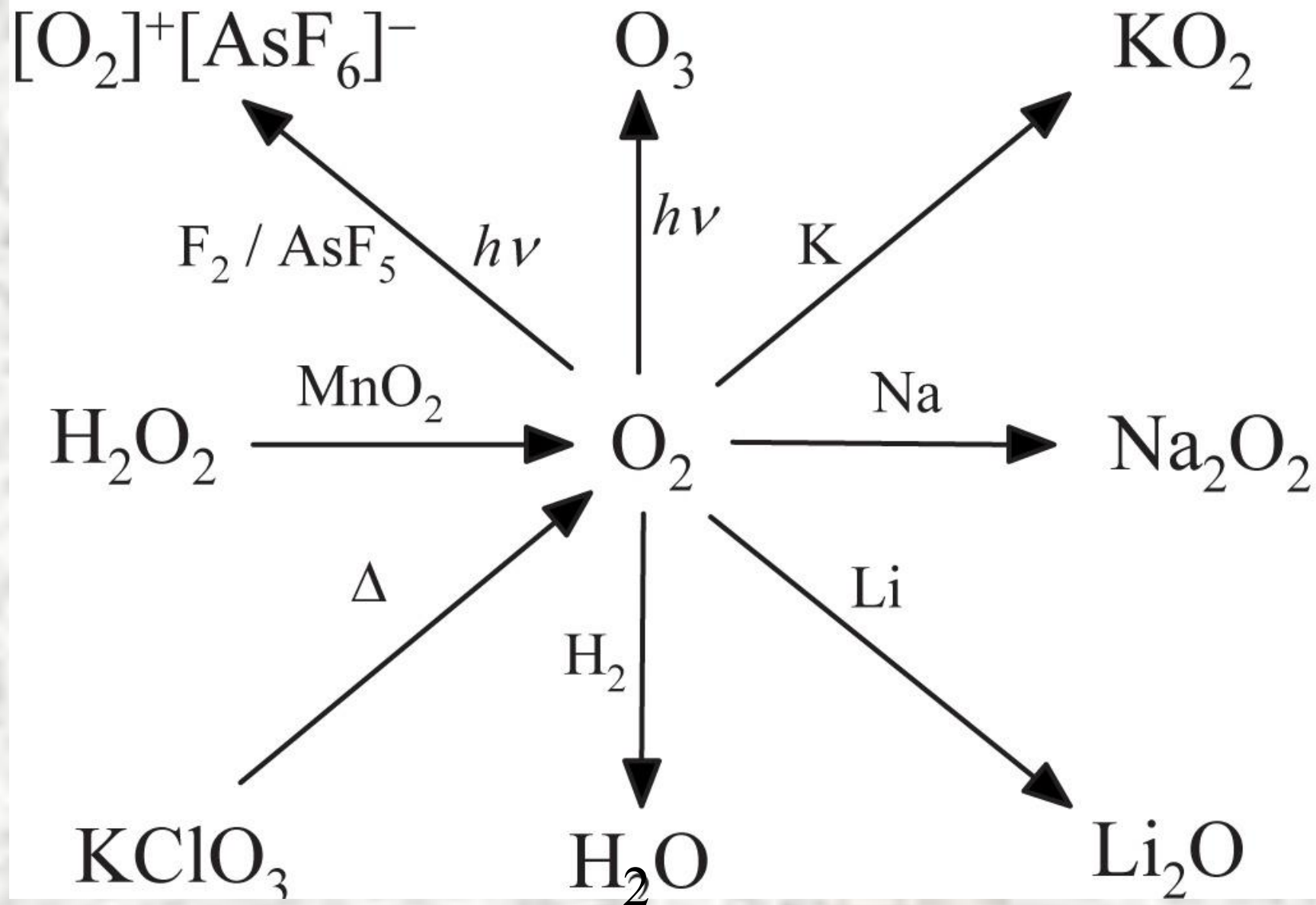
- В промышленности:

1) фракционная перегонка жидкого воздуха

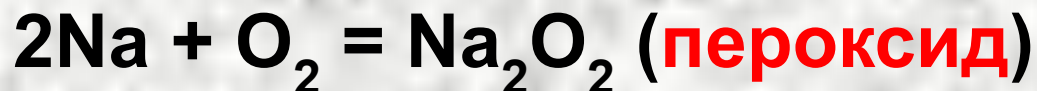
2) электролиз воды

- В лаборатории:

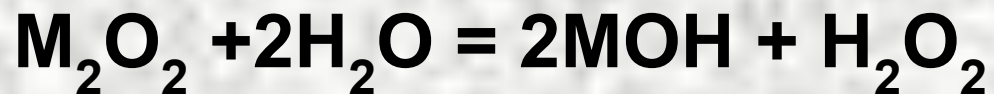




# Пероксиды, надпероксиды, озониды

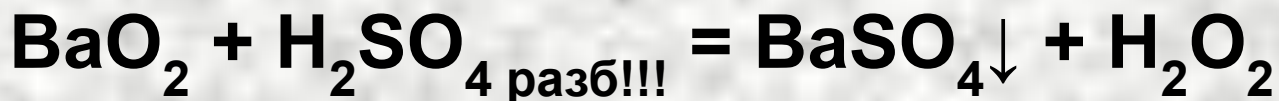


Регенерация «воздуха»

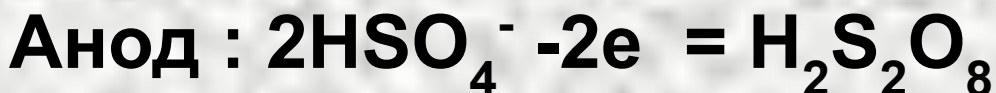


# Перекись водорода $\text{H}_2\text{O}_2$

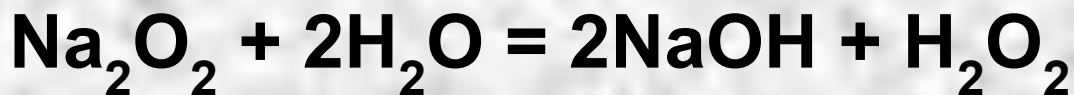
Б/ц вязкая жидкость, взрывается,  
продажный препарат 30% водный раствор



Электролиз 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



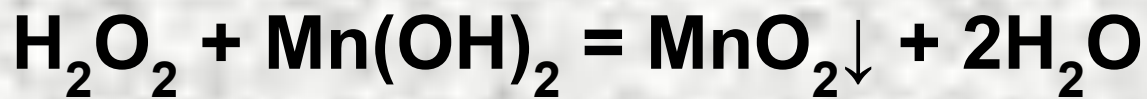
Очень слабая кислота (но более сильная,  
чем вода):  $K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-12}$



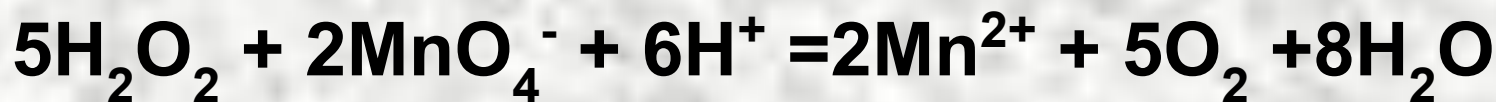


# Перекись водорода $\text{H}_2\text{O}_2$

- Окислительные свойства



- Восстановительные свойства



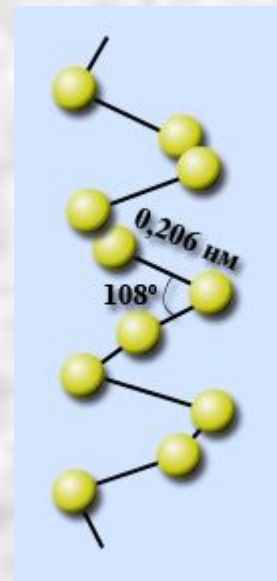
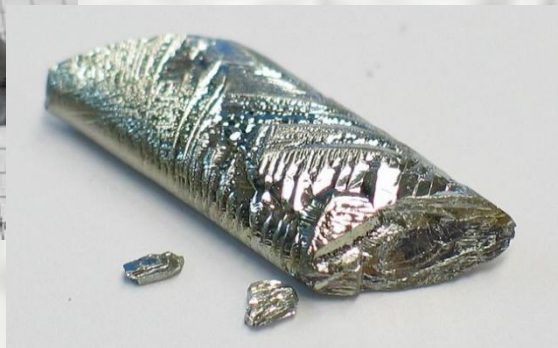
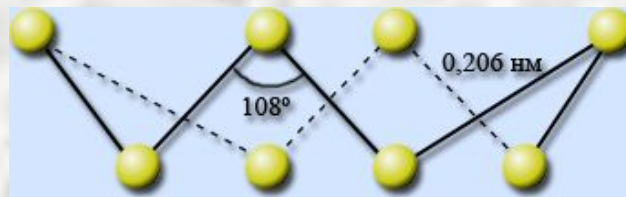
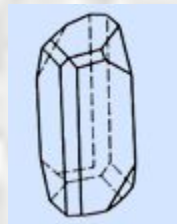
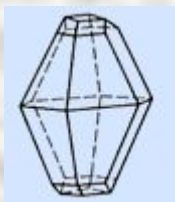
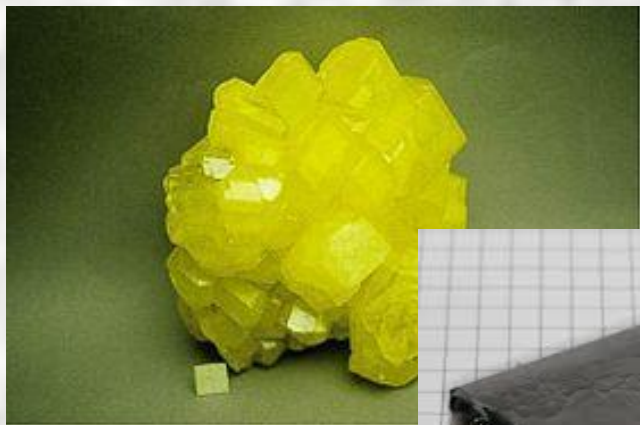
- Диспропорционирование



# ПОДГРУППА СЕРЫ

# Простые вещества S, Se, Te

S – ромбическая ( $S_8$ ), моноклинная ( $S_8$ ) при  $T > 95^\circ\text{C}$ , в расплаве спирали  $S_x$

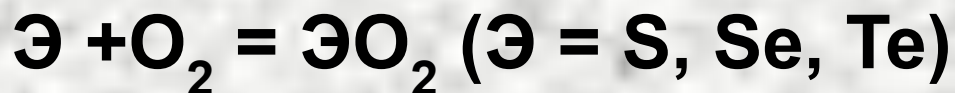


Se -  $Se_8$  (неустойчив), серый селен ( $Se_x$ )

Te -  $Te_x$

# Свойства S, Se, Te

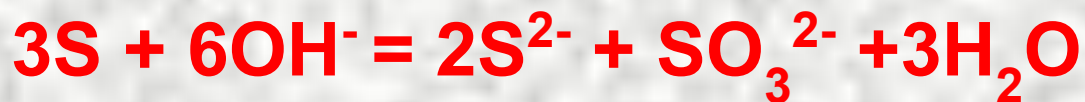
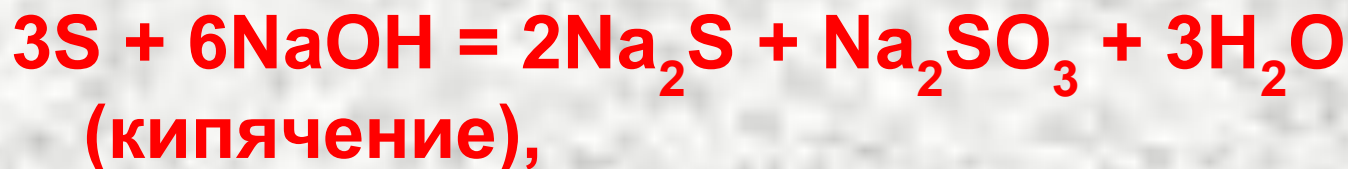
- Восстановительные



- Окислительные



- Диспропорционирование



$$\Delta E^0 = + 0,13\text{В}$$

Se и Te не реагируют со щелочами ( $\Delta E^0 < 0$ )

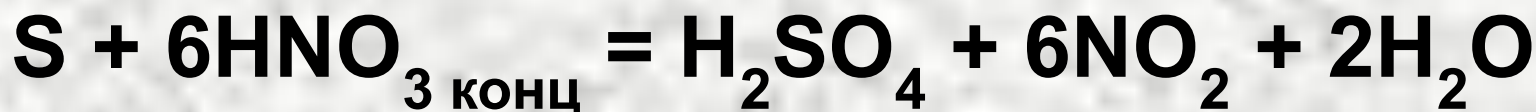


# Реакции с кислотами

- Кислоты не окислители

$\text{Э} + \text{HCl} = \text{нет реакции}$  ( $\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

- Кислоты окислители



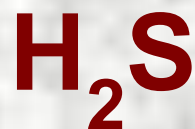


# Кислотно-основные св-ва

$H_2Э$	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
$pK_{a1}$	16	7	4	3

К-та	$H_2SO_4$	$H_2SeO_4$	$H_6TeO_6$ - орто
Св-ва	сильная	сильная	$pK_{a1} = 8, pK_{a2} = 11,$ $pK_{a3} = 15$

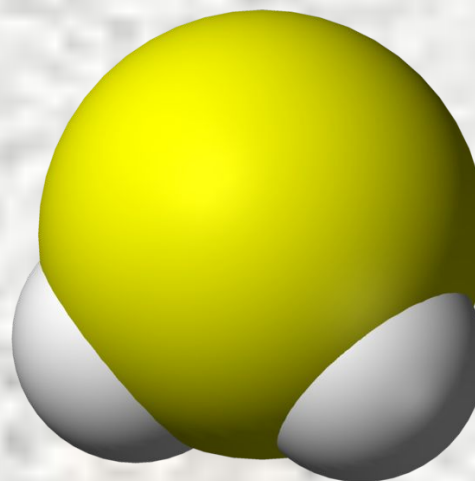
К-та	$H_2SO_3$	$H_2SeO_3$	$H_2TeO_3$
Св-ва	$pK_{a1} = 2$	$pK_{a1} = 3$	$pK_{a1} = 6$ $pK_b = 11$

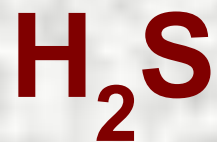


Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ, уже 1 часть которого на 100 000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху (тухлых яиц).

Один объём воды растворяет в обычных условиях около 3 объемов сероводорода (с образованием приблизительно 0,1 М раствора (сероводородной воды)). При нагревании растворимость понижается.

Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре [угол H-S-H =  $92^\circ$ ].



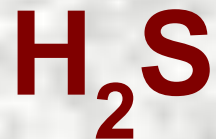


**Получение:**



**Горение:**





Окисление сероводорода в водных растворах:

1) до S:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

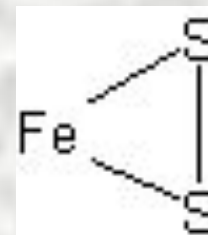
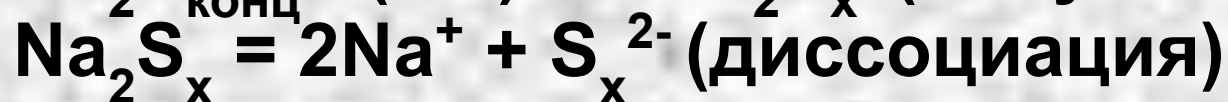
2) до  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{HNO}_3$  конц',  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{BiO}_3^{3-}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$

Растворимые соли гидролизуются, в случае слабых оснований полностью  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$

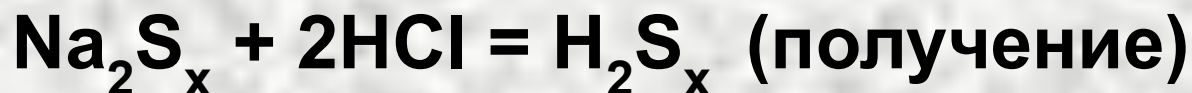
Нерастворимые сульфиды часто окрашены:  $\text{CdS}$  желтый,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  оранжевый,  $\text{PbS}$  черный,  $\text{ZnS}$  белый,  $\text{CuS}$  черный.



# Полисульфиды



## Сульфаны

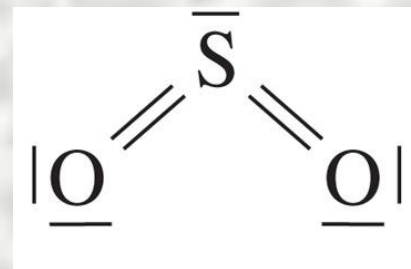


$\text{H}_2\text{S}_x$  - известны только для серы,  
 $X=2-6$  выделены,  $X=6-9$  в смесях.

Более сильные кислоты, чем  $\text{H}_2\text{S}$



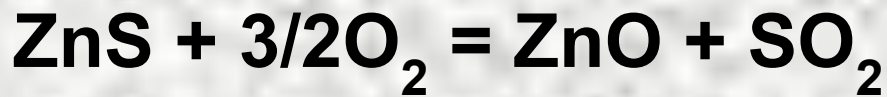




$T_{\text{кип}} = -10^{\circ}\text{C}$ , хорошо растворим в воде (10%)

Получение.

**В промышленности – обжиг сульфидов:**

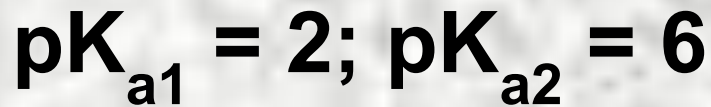
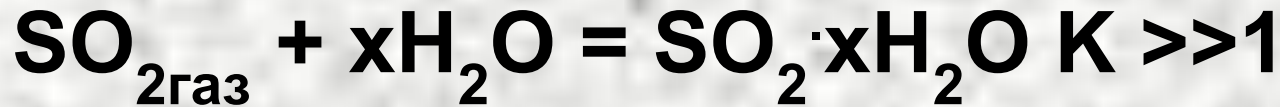


**В лаборатории:**

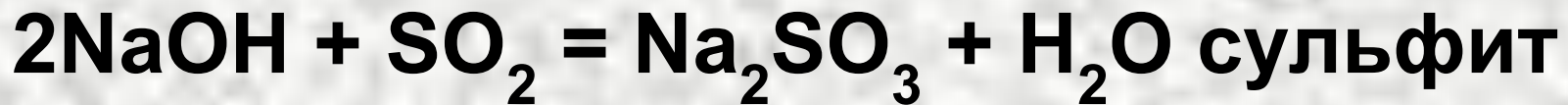


# Кислородные соединения S<sup>4+</sup>

## Равновесия в воде:

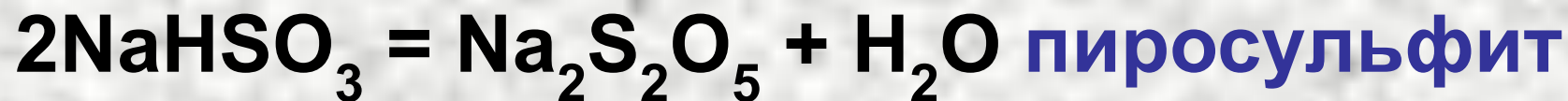


## Взаимодействие со щелочью:



# Кислородные соединения S<sup>4+</sup>

При упаривании раствора получают



Кислота H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не известна

Гидролиз сульфитов (pH > 7):



Гидролиз гидросульфитов (pH < 7):

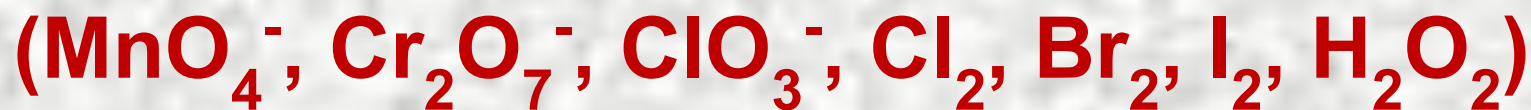
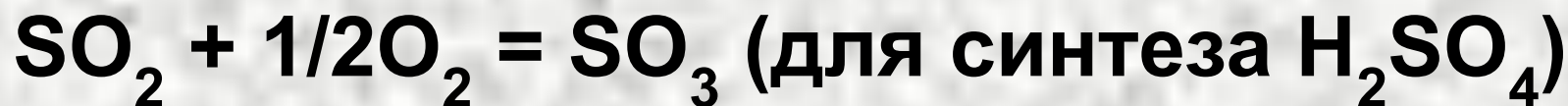


# Кислородные соединения S<sup>4+</sup>

- Диспропорционирование



- Окисление (S<sup>4+</sup> → S<sup>6+</sup>)



- Восстановление

